前　言

一九八一年应教学急需，受地质部教材室委托，由陶正章主编适于金属非金属物探及放射性物探专业用的高等学校试用教材《地球化学找矿》，由地质出版社出版。

近几年来，地球化学找矿在科研、生产、教学各方面国内外都有较大发展，于是原教材逐渐暴露出跟不上发展的新形势。

一九八三年地质矿产部地球化学教材编审委员会第二次会议决定原书需进行改编。

编者收集了地球化学找矿在国内外发展的新资料，吸取了国内各兄弟院校教学的宝贵经验，在多年自己教学实践的基础上，根据勘查地球物理专业的特点和要求，重新编写了《地球化学找矿基础》。

本书加强了地球化学找矿的基本原理，突出了它的实际应用和作用，并附有较多的应用实例。文字上力求简明扼要。

全书结构上分两大部分：第一部分讨论地球化学找矿各种方法的基本原理、适用条件和作用；第二部分叙述地球化学找矿所采用的各种工作方法。

本书适于高等学校勘查地球物理和核电子学与核技术应用专业作为地球化学找矿教材用，亦可供其它专业和野外地质、化探人员参考。

本书由王崇云编写，陶正章和马超洁作了部分修改。初稿写出后经地质矿产部地球化学教材编审委员会第四次会议审查，又经长春地质学院吴锡生副教授作了仔细地审定，根据评审意见进行了修改和补充。在此，谨向在本书编审过程中给予热情帮助和提出宝贵意见的老师们、同事们表示衷心地感谢。

由于编者经验和水平所限，书中难免还存在不少缺点，恳请读者批评指正。

编　者

一九八六年

目　录

第二部分　化探工作方法

第一章 导 论

地球化学找矿又名地球化学探矿。近些年来又称勘查地球化学（Exploration Geochemistry），简称化探。它是近代新发展起来的一门找矿科学。在当今世界对矿产资源的需求日益增多，而出露地表容易发现的矿产却越来越少，找矿难度随之增大的新形势下，化探在找矿中却发挥出显著的作用，因而受到各个国家的重视。

什么是化探？为了说明它，我们先从以下最基本的地球化学现象——地球化学背景、地球化学异常谈起。

第一节 地球化学背景与地球化学异常

一、地球化学背景

我们知道，地壳中有的地方受到了成矿作用的影响，而有的地方则没有。从找矿角度出发，化探中将未受成矿作用影响的地区叫做背景区（或称正常区）。

在背景区内各种天然物质中（如岩石、土壤、水系沉积物、地表水、地下水、植物和空气等等），各种地球化学指标（如元素和同位素的含量和比值、pH值、Eh值、温度等）的数值，称为地球化学背景。

由于背景区内各种天然物质中各种地球化学指标的不均匀性，所以地球化学背景往往不是一个固定的数值，而是在一定范围内起伏变化的一系列数值。这个变化范围有一个最高值、一个最低值和一个平均值。

地球化学背景起伏变化的最高值称为背景上限。

地球化学背景起伏变化的最低值称为背景下限。

地球化学背景起伏变化的平均值称为背景值。

地球化学背景和背景值随研究范围的不同，有全球性的、地球化学省的，区域性的和局部性的。如图1—1所示。

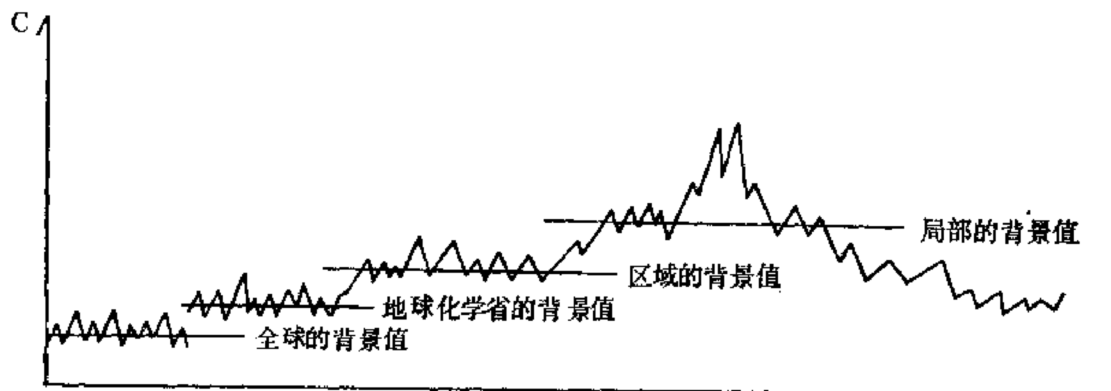


图 1—1 各种地球化学背景值

二、地球化学异常

在天然物质中某种地球化学指标与其地球化学背景比较，出现显著差异的现象称为地球化学异常。比如：受成矿作用影响的岩石中，成矿元素及其伴生元素的含量与未受成矿作用影响的岩石中的含量比较（也就是说和其背景比较）就存在显著的差异，前者比后者高得多，于是受成矿作用影响的岩石中就出现地球化学异常；相反在热液成矿作用中，原来岩石中某种元素被带出，而造成该元素的含量降低（即比其背景低），这种现象也是地球化学异常。

由于地球化学背景有全球性的，地球化学省的，区域的和局部的，因此，地球化学异常就有在全球背景基础上的异常，地球化学省背景基础上的异常，区域背景基础上的异常，以及局部背景基础上的异常。

从以上可看出地球化学异常具有相对性和地域性，异常总是对背景而言，在一定范围而言，并且总是通过比较而存在。

出现地球化学异常的地区则称为异常区。

化探中在划分异常和背景时通常用一个数值作为界线，这个划分异常和背景的数值界线称为异常界限值。当异常高于背景时，则背景上限为异常界限值，背景上限又称异常下限。当异常低于背景时，则背景下限为异常界限值。关于背景和异常的关系见图1—2。

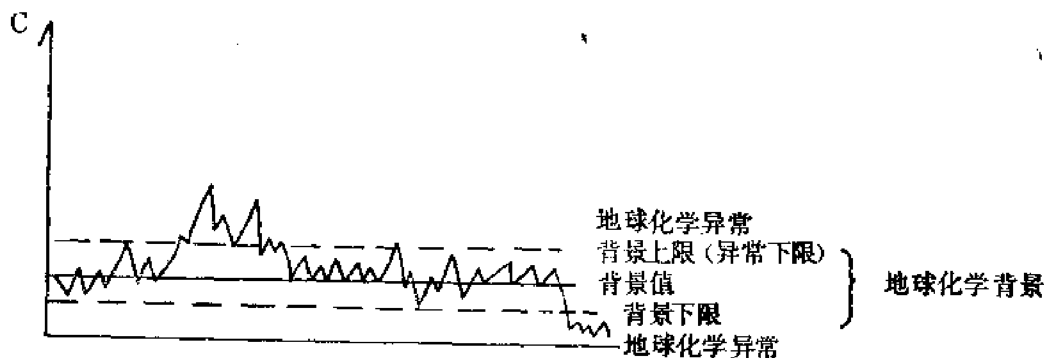


图 1—2 背景和异常的关系

三、地球化学异常的分类

（一）根据地球化学异常在数值上是高于或低于背景分为：

1．正异常：异常数值高于背景上限。

2．负异常：异常数值低于背景下限。

（二）根据异常规模的大小分为：

1．地球化学省：范围可达几千到几万平方公里。例如在赞比亚的铜省，铜异常面积约20720km²。

2．区域异常：从数平方公里到数百平方公里。例如我国江西德兴铜矿田，铜异常面积为160km²；河南小秦岭地区金成矿区金异常面积为300km²。

3．局部异常：分布在矿体或矿床周围，从几米到几百米。

（三）根据异常与矿的关系分为：

1．矿异常：与矿体（矿床）、矿化有关的各类地球化学异常。它又分为：

1）矿体（矿床）异常：与矿体（矿床）有关的各类地球化学异常。

2）矿化异常：与不具工业价值的矿化有关的各类地球化学异常。

2. 非矿异常：与矿化（矿床）、矿化无关的异常。例如：由其它自然作用（如成岩作用、火山作用等）以及人为因素等引起的异常。

（四）根据地球化学异常的成因及赋存的介质不同可分为：

1. 原生异常：在成岩或成矿作用中形成赋存在基岩中的异常，统称原生异常。其中在成矿作用中形成分布于矿体（或矿化）周围基岩中的异常称原生晕。成矿作用中成晕物质以气态封闭在矿体（或矿化）周围基岩中现在仍以气体形式存在的异常则称为原生气晕。

2. 次生异常：由已形成的岩石或矿体（矿化）及其原生晕在表生带遭到破坏后，经过迁移，重新分配在各种介质中形成的异常，统称次生异常。

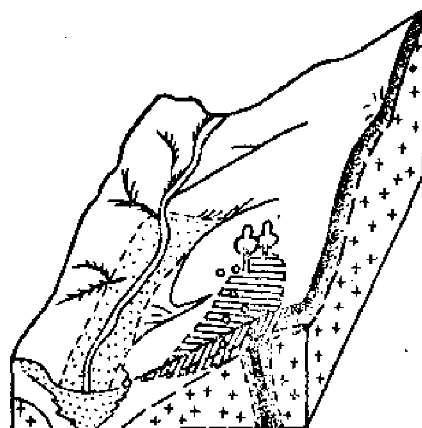
根据次生异常赋存的介质的不同又可分为：

（1）土壤地球化学异常：凡存在于土壤中由岩石或矿体（矿化）及其原生晕破坏后形成的异常称土壤地球化学异常。其中由矿体（矿化）及其原生晕破坏后形成者又称次生晕。

（2）水系沉积物地球化学异常：凡存在于水系沉积物中由岩石或矿体（矿化）及其原生晕、次生晕破坏后经过迁移形成的异常称水系沉积物异常。其中由矿体（矿化）及其原生晕、次生晕破坏后形成者习惯上称为分散流。

（3）水文地球化学异常：凡存在于地表水和地下水中由岩石或矿体（矿化）及其原生晕、次生晕破坏后形成的异常称水文地球化学异常。其中由矿体（矿化）及其原生晕、次生晕破坏后形成者习惯上称水晕。

（4）生物地球化学异常（狭义的）：凡存在于植物中由岩石或矿体（矿化）及其原生晕、次生晕破坏后形成的异常称生物地球化学异常。其中由矿体（矿化）及其原生晕、次生晕破坏后形成者习惯上称生物晕。



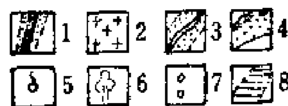


图 1—3　各种地球化学异常空间关系示意图

1—矿体及原生晕；2—花岗岩；3—水系及分散流；4—疏松层；5—次生晕；6—水晕；7—生物晕；8—气晕

（5）气体地球化学异常（狭义的）：凡存在于土壤空气和大气中由岩石或矿体（矿化）及其原生晕、次生晕破坏后形成的异常称气体地球化学异常。其中由矿体（矿化）及其原生晕、次生晕破坏后形成者习惯上称次生气晕。

各种地球化学异常之间的关系见图1—3。

第二节　化探的概念

化探是系统测量天然物质（如岩石、土壤、水系沉积物、地表水、地下水、植物和空气等）中一种或几种地球化学指标（如元素和同位素的成分，含量和比值、pH值、Eh值、温度等等），研究其分布分配和变化的规律，以发现与矿有关的地球化学异常来找矿的一门科学。

化探除了找矿外，它所查明的元素等等在各种天然物质中的分布，分配和变化，还可为地层学、岩石学、构造地质学、矿床学、地球化学以及农、林、牧、渔、地方病防治、环境保护等等领域提供基础资料。

（一）化探的特点

1. 化探研究的对象是各种天然物质中的地球化学异常。因此，化探工作首先要去发现各种地球化学异常。

2. 化探的找矿原理是通过查明与矿有关的地球化学异常来寻找隐伏矿。在自然界中矿体可以埋藏在地下较深处岩石中，也可能被地表一些疏松物覆盖。因此在地表就无宏观的找矿标志。然而这时与矿有关的地球化学异常却可出露地表。因此，化探工作通过发现这些异常，就可找到隐伏矿。

3. 化探的技术手段，除了一般的地质研究方法外，由于地球化学异常的微观性，为了发现它，必须运用近代分析技术。化探要求分析方法灵敏度要高（0.01ppm，甚至是0.001ppm），速度要快，要达到一定的精度和准确度。目前常用的分析方法有发射光谱分析、原子吸收光谱分析、比色分析、萤光分析、极谱分析、离子选择性电极、中子活化分析等等。为了及时有效地处理大量的化探数据，从中得到更多的找矿信息，化探中应用了各种数理统计的方法。例如，方差分析、概率分布型式检验、趋势分析、回归分析，判别分析、聚类分析以及因子分析等等。从六十年代末期到七十年代初期，化探中引入了电子计算机技术，使数据处理和成图实现自动化。我国地矿部计算中心，也已建立化探数据存储、检索、处理、自动成图的电子计算机系统。

（二）化探与其它学科的关系

化探主要研究各种天然物质中各种地球化学指标的地球化学异常，尤其是化学元素的异常。这种异常的形成正是元素在地壳中迁移的结果，而地球化学则是研究元素在地壳中分布、分配、迁移、集中分散，共生组合，存在形式等等规律的科学。因此要了解化探异常形成的机制就必然要应用地球化学的基本理论，所以化探可以说是地球化学在找矿勘探方面的应用，是应用地球化学的一个分支。

化探的主要目的是找矿，而任何矿产的形成和产出都与一定的成矿地质条件有关。因此化探工作的布署和异常的解释评价都必须以成矿地质理论为依据。所以化探这门学科要应用到矿物学、岩石学、矿床学、地层学和构造地质学等方面的知识。

化探与地质找矿、物探的关系也非常密切，它们三者之间是互相验证，相互补充。地质找矿多利用宏观的找矿标志，而当矿体在地表未出露或不具有宏观标志的时候。则化探可弥补其不足。物探利用物性差异（重力、磁、电地震、放射性等等）找矿。而产生物性差异的原因常是多解的，所以多是间接的找矿标志。而化探查明的是元素的异常。例如，铜的异常它指示铜矿的存在，是比较直接的找矿标志。当然地质上查明的成矿地质条件，物探上发现的异常，以及对地质体产状、埋深的定量解释的资料，又是对化探的重要补充。因此，地质物探、化探相结合、进行综合找矿，往往能收到更好的找矿效果。

此外，化探要用到微迹元素分析技术和数理统计的理论和方法，以及电子计算机技术，因此与这些学科也有着密切的联系。

化探除了要利用上述相关学科的知识外，大量化探的实践，也推动着这些学科的发展和丰富它们的内容，化探与各主要有关学科之间的关系可表示如下（图1—4）。

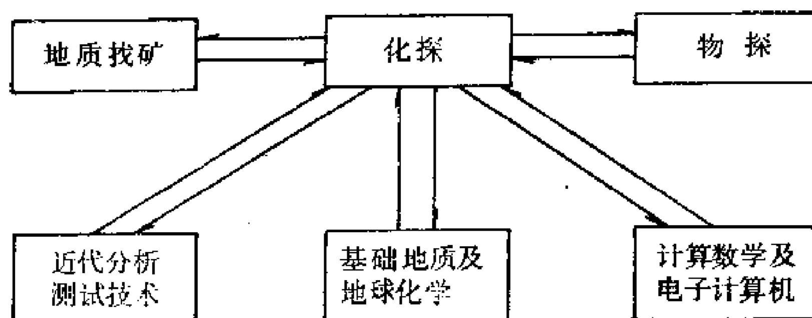


图 1—4 化探与各主要相关学科之间的关系

第三节 指示元素

前已指出化探研究的对象是天然物质中各种地球化学指标的异常，但是当前化探中最主要的和大量的工作是研究天然物质中化学元素形成的异常。虽化学元素很多，但从地质找矿来考虑，并不是任何元素都能提供良好的地质、找矿信息，而只是其中一些元素在化探中具有地质、找矿意义。于是化探中就有指示元素这个概念。

（一）指示元素的概念

天然物质中能够作为找矿线索，以及对解决某些地质问题具有指示作用的化学元素，称为指示元素。

（二）指示元素的分类

对于找矿的指示元素，按对矿床所起的指示作用分为：

1．通用指示元素

能够指示多种矿床（或矿化）存在的元素，如Cu、Pb、Zn、Au、Ag、Sb、Hg、U等热液矿床都有Hg的异常，Hg元素能指示这些矿床的存在，Hg就被称为通用指示元素。

2．直接指示元素：

能够直接指示某种矿床（或矿化）存在的元素，通常是矿床中的主要成矿元素。如Cu是找铜矿，U是找铀矿的直接指示元素。

3．间接指示元素：

间接指示某种矿床（或矿化）存在的元素，通常是矿床中与主要成矿元素相伴生的元素。如用As、Cu找金矿，As、Cu是间接指示元素。

按照指示元素在矿体周围迁移的远近，可将指示元素分为：

1．远程指示元素：离矿体较远。

2．中程指示元素：离矿体较近。

3．近程指示元素：离矿体最近。

比如：对于热液矿床的原生晕来说，Hg、As、F、Cl、I一般离矿体较远，是远程指示元素；Cu、Pb、Zn较近，是中程指示元素；W、Sn最近，是近程指示元素。

第四节　化探方法的分类

根据测量的天然物质的种类不同，化探分为：

岩石地球化学测量：以基岩（包括基岩中的裂隙充填物）为测量对象；

土壤地球化学测量：以土壤（包括残坡积物、冲积物、洪积物、风积物、冰碛物、塌积物）为测量对象；

水系沉积物地球化学测量：以河流和溪沟底沉积物为测量对象；

水文地球化学测量：以地表水和地下水为测量对象；

生物地球化学测量：以植物为测量对象；

气体地球化学测量：以土壤气体和近地表气体为测量对象。

此外，还有航空化探：主要以大气层的气体和微粒为测量对象；海洋化探：以海水、海底沉积物、海底基岩为测量对象；稳定同位素化探：以各种天然物质中的稳定同位素为测量对象；包裹体化探：以矿物中的气液包裹体为测量对象等。但是目前生产中用得最广泛的是岩石、土壤、水系沉积物地球化学测量，其次是气体地球化学测量。水文地球化学测量、生物地球化学测量在有利条件下也有应用。至于航空化探、海洋化探、稳定同位素化探、包裹体化探尚处于试验研究阶段。

第五节　化探发展简史

化探思想的萌芽在我国可以追溯到遥远的古代。例如：春秋战国时代（公元前六世纪左右）《管子》的“地数篇”中记载：“山上有赭石者，其下有铁；上有铅者，其下有银；上有丹砂者，其下有黄金；上有磁石者，其下有铜金”。这里就包含着利用矿物和元素分带性来找矿的思想。唐代颜真卿（705—784）曾记述：“山上有葱，下有银；山上有韭，下有金；山上有姜，下有铜锡”。这就指出了植物生长与金属矿产的联系。北宋沈括（1031—1095）在“梦溪笔谈”中写道：“信州铅山县有苦泉，流以为涧。其水熬之，则成胆矾。烹胆矾则成铜，物之变化，固不可测”。这说明沈括早已注意到铜可随天然水进行迁移这一地球化学作用的存在。在国外化探思想的萌芽可追溯到十六世纪中叶。例如1546年G.阿格里柯拉的著作中曾指出：泉水可将矿脉中的矿物、矿物碎屑以及可溶性物质带走。挖矿的人应该注意淘洗泉水砂以及河砂，是否砂里混有金属，对于水中由矿脉中带来的可溶性物质也要加以收集。若泉水注入湖泊，也可以淘湖砂和收集湖水中矿脉的可溶性物质来找矿等等。

但是化探真正成为一门找矿的科学则是本世纪的事情。我们知道，到本世纪初，人类的找矿活动已经经历了漫长的时间，那些出露在地表用人的眼睛就容易被发现的矿产却不断在减少，而社会生产的发展对矿产的需求却不断增多。于是推动人们去探索寻找那些用眼睛难以识别的，以及埋藏在地下较深处的矿产的新方法。其次，到了本世纪初，科学技术有了很大的发展，特别是地球化学理论和微量元素（含量<1%的元素）分析技术有了迅速发展。例如在地球化学理论研究方面，1889—1924年F. W.克拉克等先后发表了地壳中元素分布的资料，特别是1924年我国杰出的地质学家李四光和舒文博在研究河北省武安

县与铁矿有关的闪长岩体时，最先用SiO_2、Fe_2O_3、CaO的等含量线作出岩体的地球化学图。这种方法对化探的发展有很大影响。在分析技术方面当时光谱分析已经出现。这些就为能寻找人的眼睛或其它方法难以识别的，以及埋藏在地下较深处的矿产的科学——化探的出现准备了条件。

最早应用化探来找矿是本世纪30年代初苏联的一些地球物理探矿学家，他们运用光谱分析作为手段，进行化探工作，并利用化探成果来评价物探异常是矿异常还是非矿异常。在苏联试验取得成功后，这种方法很快在北欧其它国家（如挪威、瑞典、芬兰等）得到应用。四十年代后期化探方法在美国和加拿大等国也开始试验，并取得明显效果。50年代初在英、法等国也得到应用。以后就逐渐传入世界上许多国家。我国是1951年开展化探工作的。迟于苏联、北欧、美国、加拿大，而略早于英、法、澳等国。

化探从它的诞生到现在只不过四五十年的历史，而它在地质找矿中的作用却日益受到重视。它现在已运用于区测、普查、详查勘探、矿山开采各个阶段，从找矿的战略侦察到找到矿体（矿床）赋存的位置方面，都能发挥重要的作用。尤其是近十余年来，世界上许多国家对以水系沉积物地球化学测量为主的区域化探工作在找矿中的战略作用普遍给予重视，它能多，快、好、省地查明找矿的远景区。如英国本土利用水系沉积物测量的全国区域化探已于1978年完成；美国执行的"全国铀矿资源计划"，依靠航空伽玛测量及地面水系沉积物及水化学测量原计划于1980年完成；苏联从1976年起又以水系沉积物地球化学测量在某些地区重新扫面；我国于1981年制定了第二代以水系沉积物测量为主的全国区域化探扫面规划，确定到1990年内地和沿海各省大致要完成。

从经济效益看，苏联有个统计，1:5万普查远景区，化探花费80—150卢布/$1km^2$，而用一般地质方法和其它技术手段，欲得到类似结果花费要高8—12倍。

从找矿效果看，据1978年第七届国际化探会议的材料，世界上一些国家1968—1977年以化探为主发现的大型Au、Cu、Pb、Zn、Mo、Ag矿床有十五个。我国地质部从1951—1976年用化探方法发现各种矿床一百多个，其中大型矿床二十多个。据冶金系统资料从60年代到70年代，化探找矿效果也比较好，如山阳汞矿、银洞沟银铅矿、乌努克头山斑岩铜矿，下兰家沟斑岩钼矿、两江铜矿、西城铅锌矿、墨江金矿等的发现，化探起了重要作用。特别是1979—1983年期间，地矿部系统化探成果显著，主要根据化探资料发现的新矿产地有八十七处，经勘探构成工业矿床的有四十四处，其中大中型矿有三十七处。如河南某金矿，该区先后有八九个单位进行过地质调查，只发现一些矿点和矿化点，被人们比做"只见星星，不见月亮"的地区。1978年以后，开展了系统地质化探工作，到1983年经验证找到了一个大型构造蚀变岩型金矿。还有湖北某大型银钒矿，赋存在黑色页岩中，其它方法很难辨认，也是通过系统地化探工作找到的。其余四十三处尚待进一步评价。由于化探成效如此明显，所以许多国家都在加强化探工作。1984年8月地矿部化探工作会议提出，今后在地质找矿的各个阶段，要"充分、有效"地使用化探，要加快区域化探的步伐，同时也要积极开展成矿区（带）的化探工作。

目前化探用于寻找的矿种有Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Pt、W、Sn、Mo、Cu、Pb、Zn、As、Sb、Hg、Au、Ag、V、U、Be、Nb、Ta以及P和金刚石。此外，化探还用于寻找煤、地热、石油和天然气。

为了推动这门科学的发展1970年成立了国际性学术组织——勘查地球化学家协会，每

两年召开一次国际化探会议。还主办专业刊物，地球化学勘查杂志（Journal of Geochemical Exploration）。我国1980年也成立了勘查地球化学专业委员会，作为全国地质学会的一个分会，每三年召开一次全国勘查地球化学学术讨论会，会后出版了讨论会论文集。

但是化探还是一门比较年青的科学，从理论上和方法上都还需不断提高。从当前国内外发展动向看，化探应致力于：

加强化探基础理论的研究（如异常形成机制的研究）；

异常解释评价由定性向定量发展；

现有化探方法的进一步改进和完善，以提高效率和地质找矿效益；

创立新的适用于某些特殊的自然条件和地质条件的化探方法；

分析测试方法更加现代化，使分析项目扩大。提高灵敏度、精密度、准确度、自动化程度，并向现场化方向发展；

数据存储、检索、处理、成图计算机化等等。

总之，随着生产实践和科学研究的不断深入，这门科学亦将得到更大的发展。在我国通过广大从事化探工作者的努力，也将在推动这门科学的发展中作出更大的贡献，并且利用它来寻找更多的矿产资源，为祖国的四个现代化服务。

第一部分　化探各方法的基本原理

第二章　岩石地球化学测量

岩石地球化学测量是对基岩（包括基岩中的裂隙和断层充填物）中元素的含量进行系统的测定，研究它在基岩中的分布、分配及变化的规律。以发现基岩中与矿有关的地球化学异常来找矿，及解决某些地质问题和其它问题。

岩石地球化学测量研究的对象是基岩中的地球化学异常。异常是相对的，不了解元素在岩石中的正常分布、分配，就无法区分什么是岩石中的异常；同时不了解岩石中元素含量的正常差异，就会将非矿异常误认为是矿异常。这样就很难获得好的找矿效果。因此，了解岩石中元素正常分布，分配的规律是非常重要的。

这里说明一下分布和分配的概念。分布是指元素在各种宇宙体或地质体中的含量，如把地壳作为一个总体来研究，则元素在地壳中的含量称为元素在地壳中的分布。而分配则是指元素在宇宙体或地质体各部分或各区段中的含量。如地壳是由各类岩石组成，各类岩石中元素的含量就称为元素在各类岩石中的分配。简而言之，分布是描述一个总体的量，分配则是描述这个总体中局部的量。

西方国家分布与分配并无严格区分，二者都用"distribution"，而在我国和苏联则比较注意二者的区别。在苏联用"распространённость"表示分布，用"распределение"表示分配。

第一节　元素在地壳中的正常分布

地壳是指从地表（包括从陆地表面和海洋底面）开始深达莫霍面（mohorovičić）为止这样一个范围。大陆地壳平均厚度约为20—70km，海洋地壳平均厚度约为7—8km。

地壳由各类岩石组成。如大陆地壳是由各类岩浆岩侵入体、火山岩、变质岩和沉积岩组成。按其平均成分又分为上、下两层。上层相当于花岗岩、花岗闪长岩成分。称为硅铝层；下层接近于辉长岩成分，称硅镁层。然而在海洋盆地中，除薄层尚未固结的沉积物外，直接由玄武岩物质组成。基本上只有硅镁层（图2—1）。

元素在地壳中的分布，通常用元素在地壳中的平均含量来表示。元素在地壳中的平均含量又称为克拉克值。某元素的克拉克值可用下式来计算：

$$克拉克值=\frac{某一元素在地壳中的总重量（吨）}{地壳总重量（吨）}\times 100\%$$

克拉克值的单位有用%含量表示的，也有用ppm表示的（ppm为part per million的缩写，1ppm＝0.0001%＝1γ（微克）/g(克)＝1g/t)。

有的文献使用"丰度"这个概念。丰度是泛指任何宇宙体或地质体中元素的平均含量。因而把元素在地壳中的平均含量又称为元素在地壳中的丰度。

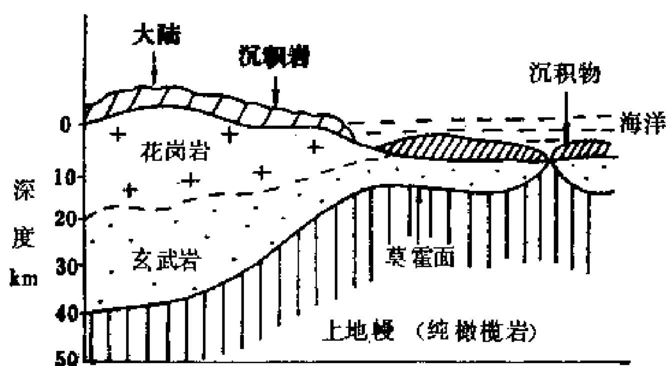


图 2—1 地壳结构示意图

继克拉克之后许多学者相继计算和发表了元素在地壳中的平均含量值。如V.戈尔德施密特（1937）、B.И.维尔纳茨基、A.E.费尔斯曼（1933—1939）、A.П.维诺格拉多夫（1949—1962）、S.R.泰勒（1964）、B.马逊（1966）、K.H.魏德波尔（1967）、以及我国的黎彤（1976）等（表2—1），这些数据都是大陆地壳的。

由于各个学者取样的代表性、所取各类岩石在地壳中所占的比例、采用的分析方法以及计算方法不一致，因此不同学者所求得的克拉克值便有所不同。对于一些含量较高的元素大致相近，而对于一些微量元素却分歧较大。一般来说，愈新的数据愈可靠。

元素在地壳中的分布特点是具不均匀性。有些元素之间的克拉克值非常悬殊，如Au的克拉克值为$4\times10^{-7}\%$（0.004ppm），而Si为28.15%（281500ppm），相差几千万倍；几个主要造岩元素（O、Si、Al、Fe、Ca、Na、K、Mg、H）占地壳总重量的99%以上，而其余元素不到1%。

研究克拉克值在化探中的意义：

1．元素的克拉克值代表了元素在地壳中的背景值，是衡量地壳各个地段（或各种地质体）内元素集中分散的标准。如果某地质体中某元素的平均含量高于克拉克值，则表明该元素相对集中；反之则说明相对分散。因此，常用浓度克拉克值来表示元素集中分散的状况。

$$\text{浓度克拉克值}=\frac{\text{地质体中某元素的平均含量}}{\text{该元素的克拉克值}}$$

浓度克拉克值大于1，说明该元素相对集中，反之，说明相对分散。

2．元素的克拉克值反映了地壳中元素正常含量的水平。为了可靠地发现岩石中的地球化学异常，则要求分析方法的灵敏度应接近元素的克拉克值。故化探中在衡量分析方法灵敏度是否满足要求时，可以克拉克值作参考。

第二节 元素在岩石中的正常分配

一、元素在各类岩石中的平均含量

地壳中不同类型的岩石中元素的含量是很不相同的。主要类型岩浆岩中元素的平均含量，主要类型沉积岩中元素的平均含量见表2—2、2—3。

从表中可以看出，元素在各类岩石中的正常分配有如下特点：

在岩浆岩中：超基性岩相对富集Fe、Mg、Ni、Co、Cr、Pt族元素等；基性岩中相对富

表 2—1

单位：ppm

原子序数	元素符号	克拉克和华盛顿 Clarke and Weshington (1924)	费尔斯曼 Ферсман (1933—1939)	戈尔德施密特 Goldschmidt (1937)	维诺格拉多夫 Виноградов (1949)	(1962)	泰勒 Taylor (1964)	马逊 B. Mason (1966)	魏德波尔 K.H.Wedepohl (1967)	黎彤 (1976)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	H	8800	10000	—	1500	—	—	1400	700	1400
2	He	—	0.01	—	—	—	—	—	0.003	6.3×10^{-5}
3	Li	40	50	65	65	32	20	20	30	21
4	Be	10	4	6	6	3.8	2.8	2.8	2	1.3
5	B	10	50	10	3	12	10	10	9	13
6	C	870	3500	320	1000	230	200	200	320	2800
7	N	300	400	—	100	19	20	20	20	18
8	O	495200	491300	466000	472000	470000	464000	466000	472500	4.6×10^{5}
9	F	270	800	800	270	660	625	625	720	450
10	Ne	—	0.005	—	—	—	—	—	—	7×10^{-5}
11	Na	26400	24000	28300	26400	25000	23600	28300	24500	23000
12	Mg	19400	23500	20900	21000	18700	23300	20900	13900	2.8×10^{4}
13	Al	75100	74500	81300	88000	80500	82300	81300	78300	83000
14	Si	257500	260000	277200	276000	295000	281500	277200	305400	2.9×10^{5}
15	P	1200	1200	1200	800	930	1050	1050	810	1200
16	S	480	1000	520	500	470	260	260	310	400
17	Cl	1900	2000	480	450	170	130	130	320	280
18	Ar	—	4	—	—	—	—	—	0.04	0.04
19	K	24000	23500	25900	26000	25000	20900	25900	28200	17000
20	Ca	33900	32500	36300	36000	29600	41500	36300	28700	52000
21	Sc	0.x	6	5	6	10	22	22	14	18
22	Ti	5800	6100	4400	6000	4500	5700	4400	4700	6400
23	V	160	200	150	150	90	135	135	95	140
24	Cr	330	300	200	200	83	100	100	70	110
25	Mn	305	1984	1000	990	1000	950	950	650	1300
26	Fe	47000	42090	50000	51000	46500	56300	50000	35400	5.8×10^{4}
27	Co	100	20	40	30	18	25	25	12	25
28	Ni	100	200	100	80	58	75	75	44	89
29	Cu	100	100	70	100	47	55	55	30	63
30	Zn	40	200	80	50	83	70	70	60	94
31	Ga	$x\cdot10^{-5}$	1	15	15	19	15	15	17	18
32	Ge	$x\cdot10^{-6}$	4	7	7	1.4	1.5	1.5	1.3	1.4
33	Al	x	5	5	5	1.7	1.8	1.8	1.7	2.2
34	Se	0.0x	0.8	0.09	0.6	0.05	0.05	0.05	0.09	0.08
35	Br	x	10	2.5	1.6	2.1	2.5	2.5	2.9	4.4
36	Kr	—	2.10^{-4}	—	—	—	—	—	—	—
37	Rb	x	80	280	300	150	90	90	120	78
38	Sr	170	350	150	400	340	375	375	290	480
39	Y	—	50	28.1	28	29	33	33	34	24
40	Zr	230	250	220	200	170	165	165	160	130
41	Nb	—	0.32	20	10	20	20	20	20	19

续表

原子序数	元素符号	克拉克和华盛顿 Clarke and Washington (1924)	费尔斯曼 Ферсман (1933—1939)	戈尔德施密特 Goldschmidt (1937)	维诺格拉多夫 Виноградов (1949)	(1962)	泰勒 Taylor (1964)	马逊 B. Mason (1966)	魏德波尔 K.H.Wedepohl (1967)	黎彤 (1976)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
42	Mo	x	10	2.3	3	1.1	1.5	1.5	1	1.3
43	Tc	—	0.001	—	—	—	—	—	—	—
44	Ru	$x\cdot10^{-5}$	0.05	—	0.005	—	—	0.01	0.001	0.001
45	Rh	$x\cdot10^{-5}$	0.01	0.001	0.001	—	—	0.005	0.001	0.001
46	Pd	$x\cdot10^{-5}$	0.05	0.01	0.01	0.013	—	0.01	0.01	0.01
47	Ag	$0.0x$	0.1	0.02	0.1	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08
48	Cd	$0.x$	5	0.18	0.5	0.13	0.2	0.2	0.2	0.2
49	In	$x\cdot10^{-5}$	0.1	0.1	0.1	0.25	0.1	0.1	0.1	0.1
50	Sn	x	80	40	40	25	2	2	2	1.7
51	Sb	$0.x$	0.5	(1)	0.4	0.5	0.2	0.2	0.2	0.6
52	Te	$0.00x$	0.01	(0.0018)	0.01	0.001	—	0.01	0.01	0.0006
53	I	$0.x$	1	0.3	0.3	0.4	0.5	0.5	—	0.6
54	Xe	—	$3\cdot10^{-5}$	—	—	—	—	—	—	—
55	Cs	$0.00x$	10	3.2	7	3.7	3	3	2.7	1.4
56	Ba	470	500	430	500	650	425	425	590	390
57	La	—	6.5	18.3	18	29	30	30	44	39
58	Ce	—	29	41.6	45	70	60	60	75	43
59	Pr	—	4.5	5.53	7	9	8.2	8.2	7.6	5.7
60	Nd	—	17	23.9	25	37	28	28	30	26
61	Pm	—	??		—	—	—	—	—	—
62	Sm	—	7	6.47	7	8	6.0	6	8.6	6.7
63	Eu	—	0.2	1.06	1.2	1.3	1.2	1.2	1.4	1.2
64	Gd	—	7.5	6.36	10	8	5.4	5.4	8.8	6.7
65	Tb	—	1	0.91	1.5	4.3	0.9	0.9	1.4	1.1
66	Dy	—	1.5	4.47	4.5	5	3.0	3	6.1	4.1
67	Ho	—	1	1.15	1.3	1.7	1.2	1.2	1.8	1.4
68	Er	—	6.5	2.47	4	3.3	2.8	2.8	3.4	2.7
69	Tm	—	1	0.20	0.8	0.27	0.48	0.5	—	0.25
70	Yb	—	8	2.66	3	0.33	3.0	3.4	3.4	2.7
71	Lu	—	1.7	0.75	1	0.8	0.50	0.5	1.1	0.8
72	Hf	30	4	4.5	3.2	1	3	3	3	1.5
73	Ta	—	0.24	2.1	2	2.5	2	2	3.4	1.6
74	W	50	70	1	1	1.3	1.5	1.5	1.3	1.1
75	Re	—	0.001	0.001	0.001	$7\cdot10^{-2}$	—	0.001	(0.001)	$5\cdot10^{-4}$
76	Os	$x\cdot10^{-4}$	0.05	—	0.05	—	—	0.005	(0.001)	0.001
77	Ir	$x\cdot10^{-4}$	0.01	0.001	0.001	—	—	0.001	(0.001)	0.001
78	Pt	$0.00x$	0.2	0.005	0.005	—	—	0.01	(0.005)	0.05
79	Au	$0.00x$	0.005	0.001	0.005	0.0043	0.004	0.004	0.004	0.004
80	Hg	$0.x$	0.05	0.5	0.07	0.083	0.08	0.08	0.08	0.089
81	Tl	$x\cdot10^{-4}$	0.1	0.3	3	1	0.45	0.5	1.3	0.48
82	Pb	20	16	16	16	15	12.5	13	15	12

续表

原子序数	元素符号	克拉克和华盛顿 Clarke and Washington (1924)	费尔斯曼 Ферсман (1933—1939)	戈尔德施密特 Goldschmidt (1937)	维诺格拉多夫 Виноградов (1949)	(1962)	泰勒 Taylor (1964)	马逊 B. Mason (1966)	魏德波尔 K.H.Wedepohl (1967)	黎彤 (1976)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
83	Bi	0.0x	0.1	0.2	0.2	0.009	0.17	0.2	0.2	0.004
84	Po	—	0.05	—	$2\cdot10^{-10}$	—	—			0.001
85	Af	—	?	—	—	—	—			—
86	Rn	—	?	—	$7\cdot10^{-12}$	—	—			—
87	Fr	—	?	—	—	—	—			—
88	Ra	$x\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-6}$	—	10^{-6}	—	—			—
89	Ac	—	—	—	$x\cdot10^{-10}$	—	—			—
90	Th	20	10	11.5	8	13	9.6	9.6	11	5.8
91	Pa	—	$7\cdot10^{-7}$	—	10^{-6}	—	—	—		—
92	U	80	4	4	3	2.5	2.7	2.7	3.5	1.7

注：本表转引自南京大学地质系编《地球化学》（修订本）。

集Ca、(Al)、Ti、V、Mn、Cu、Sc等；酸性岩石相对富集K、Na、Si、Li、Be、Rb、Cs、Ti、Sr、Ba、Y、TR、Zr、Hf、U、Th、Nb、Ta、W、Mo、Sn、Pb、B、F、Cl等；有些元素在各类岩浆岩中含量变化不大。如Ge、Se、Sb、I、Cd、As、S等。

在沉积岩中；砂岩相对富集Si、Zr、Gd；碳酸盐岩石相对富集Ca、Mg、Sr、Mn；页岩中相对富集许多元素，如Al、Li、Be、V、Ti、Sc、Fe、Co、Ni、Cu、Pb、Zn、Mo、Sn、Sb、Hg、U、Th等。

研究各类岩石中元素平均含量在化探中的意义：

1. 各类岩石中元素的平均含量反映了该类岩石中元素正常含量的水平，是衡量不同地段该类岩石中元素集中分散的标准。

2. 不同种类的岩石，元素的平均含量存在着差异。因此，不同种类的岩石中元素的背景和背景值是不同的。在实际工作中应对不同种类的岩石分别计算各个元素的背景值和异常界限值，不能用同一个背景值和异常界线值。

3. 由于不同种类的岩石各自富集的元素不同，可以据此划分岩石类型。例如在河北武安崔炉乡一带，有岩体出露，以前定为中性闪长岩类，但某一区测队在此发现Cr、Ni异常，推测可能有超基性岩体，后来证实大部分实为超基性岩体。利用Cr、Ni、Co、Nb、La、Y、Sc等元素含量找金伯利岩也是行之有效的方法。因为金伯利岩相对富集这些元素。

二、元素在同类岩石中的平均含量

不同类型的岩石中元素的正常含量存在着差异，即使是同类岩石，在自然界中由于成因不同、形成时代不同、形成环境等不同，微量元素的正常含量亦存在着差异。例如：

我国华南花岗岩与世界上其它许多地方的花岗岩相比，其W、Sn、Be、Nb、Ta、Y族稀土等元素含量较高。同时在南岭地区不同时代的花岗岩微量元素的平均含量亦存在着差异（表2—4）。从表中可见雪峰期和加里东期花岗岩中铁族元素（V、Cr、Co、Ni）的含量较高，时代愈新，含量越低；与此相反W、Sn、Be、Nb、Ta及U等元素随着时代由老到

表 2—2 主要类型岩浆岩中化学元素的平均含量(ppm)

元素符号	超基性岩		基性岩(玄武岩)		中性岩		酸性岩		
	(涂和魏)	(维)	(涂和魏)	(维)	正长岩(涂和魏)	闪长岩(维)	富钙(涂和魏)	贫钙(涂和魏)	花岗岩等(维)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Li	0.x	0.5	17	15	28	20	24	40	40
Be	0.x	0.2	1	0.4	1	1.8	2	3	5.5
B	3	1	5	5	9	15	9	10	15
N	6	6	20	18	30	22	20	20	20
F	100	100	400	370	1200	500	520	850	800
Na	4200	5700	18000	19400	40400	30000	28400	25800	27700
Mg	204000	259000	46000	45000	5800	21800	9400	1600	5600
Al	20000	4500	78000	87600	88000	88500	82000	72000	77000
Si	205000	190000	230000	240000	291000	260000	314000	347000	323000
P	220	170	110	1400	800	1600	920	600	700
S	300	100	300	300	300	200	300	300	400
Cl	85	50	60	50	520	100	130	200	240
K	40	300	8300	8300	48000	23000	25200	42000	33400
Ca	25000	7000	76000	67200	18000	46500	25300	5100	15800
Sc	15	5	30	24	3	2.5	14	7	3
Ti	300	300	13800	9000	3500	8000	3400	1200	2300
V	40	40	250	200	30	100	88	44	40
Cr	1600	2000	170	200	2	50	22	4.1	25
Mn	1200	1500	1500	2000	850	1200	540	390	600
Fe	94300	98500	86500	85600	36700	58500	29600	14200	27000
Co	150	200	48	45	1	10	7	1.0	5
Ni	2000	2000	130	160	4	55	15	4.5	8
Cu	10	20	87	100	5	35	30	10	20
Zn	50	30	105	130	130	72	60	39	60
Ga	1.5	1.5	17	18	30	20	17	17	20
Ge	1.5	1	1.3	1.5	1	1.5	1.3	1.3	1.4
As	1	0.5	2	2	1.4	2.4	1.9	1.5	1.5
Se	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Br	1	0.5	3.6	3	2.7	4.5	4.5	1.3	1.7
Rb	0.2	2	30	45	110	100	100	170	200
Sr	1	10	465	440	200	800	440	100	300
Y	0.x	—	21	20	20	—	35	40	34
Zr	45	30	140	100	500	260	140	175	200
Nb	16	1.0	19	20	35	20	20	21	20
Mo	0.3	0.2	1.5	1.4	0.6	0.9	1.0	1.3	1
Pd	0.12	0.12	0.02	0.019	7	—	0.00x	0.00x	0.01
Ag	0.6	0.05	0.11	0.1	0.0x	0.07	0.051	0.037	0.05
Cd	0.x	0.05	0.22	0.19	0.13	—	0.13	0.13	0.1
In	0.01	0.013	0.22	0.22	0.0x	—	0.0x	0.26	0.26
Sn	0.5	0.5	1.5	1.5	x	—	1.5	3	3
Sb	0.1	0.1	0.2	1.0	0.x	0.2	0.2	0.2	0.26
I	0.5	0.01	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5	0.5	0.4
Cs	0.x	0.1	1.1	1	0.6	—	2	4	5

续表

元素符号	超基性岩		基性岩（玄武岩）		中性岩		酸性岩		
	（涂和魏）	（维）	（涂和魏）	（维）	正长岩（涂和魏）	闪长岩（维）	富钙（涂和魏）	贫钙（涂和魏）	花岗岩等（维）
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ba	0.4	1	330	300	1600	650	420	840	830
La	0.*x*	—	15	27	70	—	45	55	60
Ce	0.*x*	—	48	4.5	161	—	81	92	100
Pr	0.*x*	—	4.6	4	15	—	7.7	8.8	12
Nd	0.*x*	—	20	20	65	—	33	37	46
Sm	0.*x*	—	5.3	5	18	—	8.8	10	9
Eu	0.*x*	0.01	0.8	1	2.8	—	1.4	1.6	1.5
Gd	0.*x*	—	5.3	5	18	—	8.8	10	9
Tb	0.*x*	—	8	0.8	2.8	—	1.4	1.6	2.5
Ho	0.*x*	—	1.1	1	3.5	—	1.8	2.0	2
Er	0.*x*	—	2.1	2	7.0	—	3.5	4.0	4
Tm	0.*x*	—	0.2	0.2	0.6	—	0.3	0.3	0.3
Yb	0.*x*	—	2.1	2	7.0	—	3.5	4.0	4
Lu	0.*x*	—	0.6	0.6	2.1	—	1.1	1.2	1
Hf	0.6	0.01	2.0	1	11	1	2.3	3.9	1
Ta	1.0	0.018	1.1	0.48	2.1	0.7	3.6	4.2	3.5
W	0.77	0.1	0.7	1	1.3	1	1.3	2.2	1.5
Au	0.006	0.005	0.004	0.004	0.00*x*	—	0.004	0.004	0.0045
Hg	0.0*x*	0.01	0.09	0.09	0.0*x*	—	0.08	0.08	0.08
Tl	0.06	0.01	0.21	0.2	1.4	0.5	0.72	2.3	1.5
Pb	1	0.1	6	8	12	15	15	19	20
Bi	?	0.001	0.007	0.007	?	0.01	?	0.01	0.01
Th	0.004	0.005	4	3	13	7	8.5	17	18
U	0.001	0.003	1	0.5	3.0	1.8	3.0	3.0	3.5

注：涂和魏：据涂里干和魏德波尔（Turekian and Wedepohl），1961 年。

维：据维诺格拉多夫（Виноградов），1962年。

新而含量渐增。

据苏联Л. Н. 奥夫奇尼科夫等人的研究，不同成因的花岗岩中微量元素的平均含量亦不同（见表2—5）。

由地壳硅铝层重熔形成的花岗岩的特点是Li、Be、Rb、Cs、Sr、Ba、W、Sn、Nb、Ta和TR的含量比较高；基性岩浆分异产生的花岗岩显著的特点是Sr、Ba低，稀有元素的含量

表 2—3 主要类型沉积岩中化学元素的平均含量（ppm）

元素符号	页岩（涂和魏）	页岩+粘土（维）	砂岩（涂和魏）	碳酸盐（涂和魏）	深海沉积碳酸盐（涂和魏）	粘土（涂和魏）
1	2	3	4	5	6	7
Li	60	60	15	5	5	57
Be	3	3	0.x	0.x	0.x	2.6
B	100	100	35	20	55	230
N	?	600	?	?	?	?
F	740	500	270	330	540	1300
Na	9600	6600	3300	400	20000	40000
Mg	15000	13400	7000	47000	4000	21000
Al	80000	104500	25000	4200	20000	84000
Si	73000	238000	368000	24000	32000	250000
P	700	770	170	400	350	1500
S	2400	3000	240	1200	1300	1300
Cl	180	160	10	150	21000	21000
K	26000	22800	10700	2700	2900	25000
Ca	22100	85300	39100	302300	312400	29000
Sc	13	10	1	1	2	19
Ti	4600	4500	1500	400	770	4600
V	130	130	20	20	20	120
Cr	90	100	35	11	11	90
Mn	850	670	x0	1100	1000	6700
Fe	47200	33300	9800	3800	9000	65000
Co	19	20	0.3	0.1	0.7	74
Ni	68	95	2	20	30	225
Cu	45	57	x	4	30	250
Zn	95	80	15	20	35	165
Ga	19	30	12	4	13	20
Ge	1.6	2	0.8	0.2	0.2	2
As	13	6.6	1	1	1	13
Se	0.6	0.6	0.05	0.08	0.17	0.17
Br	4	6	1	6.2	70	70
Rb	140	200	60	3	10	110
Sr	300	450	20	610	2000	180
Y	26	30	40	30	42	90
Zr	160	200	220	19	20	150
Nb	11	20	0.0x	0.3	4.6	14
Mo	2.6	2	0.2	0.4	3	27
Pd	?	—	?	?	?	?
Ag	0.07	0.1	0.0x	0.0x	0.0x	0.11
Cd	0.3	0.3	0.0x	0.035	0.0x	0.42
In	0.1	0.05	0.0x	0.0x	0.0x	0.08
Sn	6	10	0.x	0.x	0.x	1.5
Sb	1.5	2	0.0x	0.2	0.15	1.0
I	2.2	1	1.7	1.2	0.05	0.05
Cs	5	12	0.x	0.x	0.4	6

续表

元素符号	页　　岩 (涂和魏)	页岩＋粘土 (维)	砂　　岩 (涂和魏)	碳 酸 盐 (涂和魏)	深海沉积碳酸盐 (涂和魏)	粘　　土 (涂和魏)
1	2	3	4	5	9	7
Ba	580	800	x0	10	190	2300
La	92	40	30	x	10	115
Ce	59	50	92	11.5	35	345
Pr	5.6	5	8.8	1.1	3.3	33
Nd	24	23	37	4.7	14	140
Sm	6.4	6.5	10	1.3	3.8	38
Eu	1.0	1	1.6	0.2	0.6	6
Gd	6.4	6.5	10	1.3	3.8	38
Tb	1.0	0.9	1.6	0.2	0.6	6
Ho	1.2	1	2.0	0.3	0.8	7.5
Er	2.5	2.5	4.0	0.5	1.5	15
Tm	0.2	0.25	0.3	0.04	0.1	1.2
Yb	2.6	3	4.0	0.5	1.5	15
Lu	0.7	0.7	1.2	0.2	0.5	4.5
Hf	2.8	6	3.9	0.3	0.41	4.1
Ta	0.8	3.5	0.0x	0.0x	0.0x	0.0x
W	1.8	2	1.6	0.6	0.x	x
Au	0.00x	0.001	0.00x	0.00x	0.007	0.00x
Hg	0.4	0.4	0.03	0.04	0.0x	0.x
Tl	1.4	1	0.82	0.0x	0.16	0.8
Pb	20	20	7	9	9	80
Bi	?	0.01	?	?	?	?
Th	12	11	1.7	1.7	x	7
U	3.7	3.2	0.45	2.2	0.x	1.3

注：涂和魏：据涂里干和魏德波尔（Turekian and Wedepohl），1961年。
　　维：据维诺格拉多夫（Виноградов），1962年。

表 2—4　南岭地区花岗岩中微量元素平均含量表(ppm)

元　　素	雪峰期	加里东早期	加里东晚期	印支期	燕山早期	燕山晚期
V	50	30	30	30	15	10
Cr	16	20	15	15	～8	—
Co	10	10	～5	—	—	—
i	10	10	～8	～8	～5	—
U	0.45	2.74	0.89	4.71	6.9	17.9
Cu	28	23	20	13	16	12
Pb	19.3	18.1	14.8	16.3	21.5	11
Zn	38.5	28.9	16.5	18.5	14.2	13.6
Zr	150	114	125	158	160	155
Ga*	15(22)	13	23(21)	18(21)	22	21(24)
W	1.9	1.3	2.1	2.5	7.6	6
Sn	7.4	5.4	9.7	8.7	25	12
Be	1.55	1.8	4.0	7.4	9.8	9
Mo	0.72	0.20	2.0	0.45	2.30	0.43

注：括号内数字系南京大学地质系修正值（引自南京大学地质系，《地球化学》，1979。

表 2—5　不同成因花岗岩中微量元素平均含量(ppm)

元　素	地壳重熔花岗岩	原地交代花岗岩	基性岩浆分异的花岗岩
Rb	200	178.4	37.1
Zr	200	238.8	138
Zn	60	25.1	31.4
Li	40	24.7	5.3
Nb	20	14.7	13.2
Pb	20	21	7.7
Cu	20	16.4	62.7
Br	5.5	1.6	0.9
Cs	5	2.2	2.0
Ta	3.5	0.83	0.36
Sn	3	—	1.5
W	1.5	0.7	0.7
Mo	1	0.8	1.3

也低，但富含Fe、Mg、Ti和Ca；花岗岩化、混合岩化有关的花岗岩介于前两者之间。

对于深变质岩的研究表明，由于原岩类别不同，其中微量元素特征亦不同。由岩浆岩（中基性岩浆岩）变成的角闪岩中Cr、Ni、Ti富集，Fe/V比值高，Sr/Ba>1；沉积岩(铁镁质泥灰岩）变成的角闪岩中Li、Rb、Cs及B富集，Ca/Sr比值高，Sr/Ba=0.5—0.7。

我国陕西恒口地区，震旦系—寒武系一套岩相差异不大的火山岩系，其不同地层中的微量元素有较大的差异：

层　序	Cu的平均含量(ppm)
寒武系	19.5
耀岭河群	26.6
郧西群	9.9

M. L. 基思和E. T. 狄更斯研究了阿巴拉契亚煤田早石炭世页岩，由于沉积环境不同，其中微量元素特征亦不同：

海相富Ba（115ppm）和Li（159ppm），稍富F（817ppm）和Sr（250ppm），但贫Ga（8ppm）和Cr（62ppm）。

淡水页岩富Ga（17ppm）和Cr（110ppm），贫Ba（44ppm）、Li（92ppm）、F（642ppm）和Sr（205ppm）。

研究同类岩石中元素平均含量在化探中的意义：

1．由于岩石形成的时间、空间、环境和成因不同，即使同类岩石其中元素的平均含量可以不同。因此，即使同类岩石也可以有不同的背景和背景值。实际工作中必须根据具体情况加以确定。

2．利用同类岩石中微量元素平均含量的差异，可以用来判断岩浆岩的成因、时代；沉积岩的沉积相；“哑地层”的时代划分和对比以及变质岩原岩类别的判断等。

三、岩石中元素含量的概率分布

由于任何一种岩石中元素的正常含量是在一定幅度内变化的一系列数值，是一个随机变量，各种含量的出现总是对应于一定的概率。研究岩石中元素含量的概率分布型式得出，

主要呈正态分布或对数正态分布。

所谓正态分布是指元素含量的概率满足于下列的概率密度函数和概率分布函数：

概率密度函数 $f(x)=\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\times e^{\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$

概率分布函数 $F(x)=\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\displaystyle\int_{-\infty}^{x} e^{\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}\,dx$

对数正态分布是指元素含量对数值的概率满足于上述的概率密度函数和概率分布函数，即：

概率密度函数$f(\lg x)=\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}\;6(\lg x)}e^{\frac{-(\lg x-\overline{\lg x})^2}{2\sigma^2(\lg x)}}$；

概率分布函数

$$F(\lg x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma(\lg x)}\int_{-\infty}^{\lg x} e^{\frac{-(\lg x-\overline{\lg x})^2}{2\sigma^2(\lg x)}}\,d\lg x$$

式中：

$\pi=3.14159$

$e=2.71828$　自然对数的底

σ 母体的标准离差

μ 数学期望（或母体平均值）

上述函数的图形如图2—2，从图中可看出，正态分布有如下特点：

1．概率密度曲线有对称轴$x=\mu$，对称轴两边曲线是对称的。

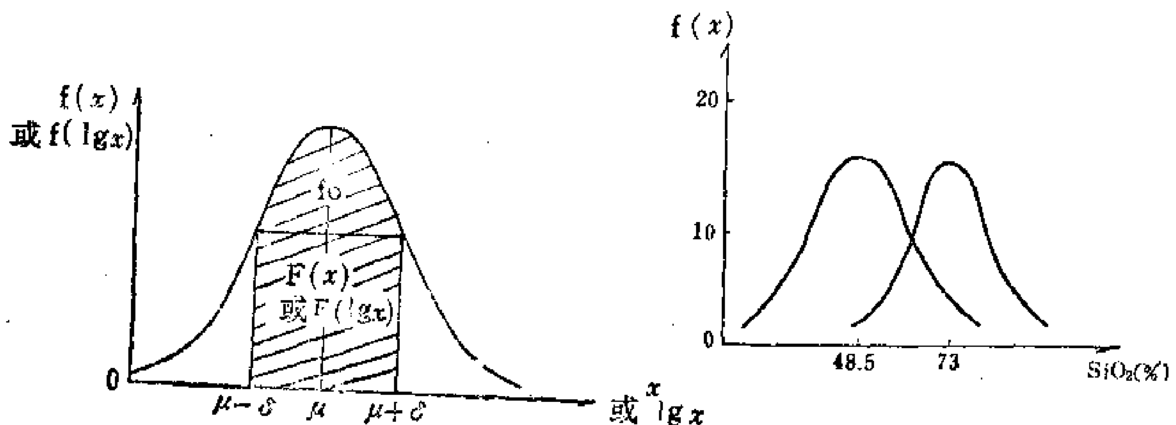


图 2—2　概率密度及分布函数图　　　　图 2—3

2．曲线只有一个高峰，并且当$x=\mu$时有极大值$f(\mu)=f_0=\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}\approx\dfrac{0.4}{\sigma}$ 当$x\to-\infty$和$x\to+\infty$时$f(x)\to 0$。这说明在μ点的概率密度最大，离开μ点越远随机变量X出现的可能性越小。

3．当$X=\mu\pm\sigma$时，$f(x)=f_0\cdot e^{-\frac{1}{2}}=0.607f_0$。即在曲线极大值0.607倍处作一平行于$X$轴的横线，它与曲线的交点所对应的$X$值与$\mu$的距离即为$\sigma$。

4．μ值决定曲线的位置，σ值决定曲线的形状。σ较小时，峰值较高，曲线较陡，宽度较窄；σ较大时，峰值较低，曲线较平缓而宽度较大（图2—3、2—4）。

现有的研究还得出：

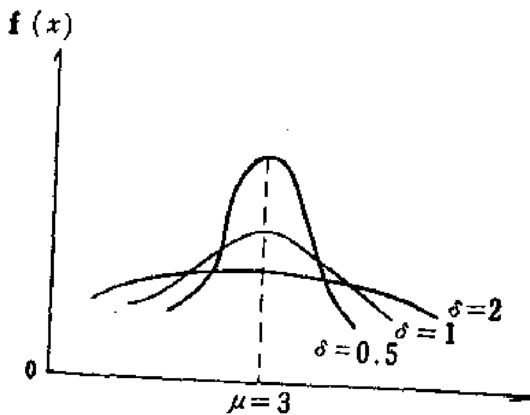


图 2—4

1．岩石中常量元素大多服从正态分布，微量元素大多服从对数正态分布。

2．当元素近似均匀的分散在多种矿物中时，元素在岩石中呈正态分布；当元素集中在某种矿物中时，元素在岩石中则呈对数正态分布。

3．无矿岩体和含矿岩体中元素含量的概率分布不同。这种不同可以是分布型式不同，也可以是型式相同而参数（μ、σ）不同。

研究岩石中元素概率分布型式在化探中的意义：

1．岩石中元素含量的概率分布型式服从正态或对数正态分布是我们利用统计方法计算背景值和异常界限值的依据。

2．无矿岩体和含矿岩体元素含量概率分布型式不同，或参数（μ、σ）不同，故在岩体含矿性评价时可以此作为评价的一种依据。

第三节　原生地球化学异常

原生地球化学异常是在成岩成矿作用中形成、赋存在基岩中的地球化学异常。

原生地球化学异常按规模大小可分为地球化学省、区域原生异常、局部原生异常。

地球化学省：范围很大，可达几千至几万平方公里。在这个范围内不同时代、不同类型的岩石中某些元素的平均含量与克拉克值或同类岩石的平均含量比有显著增高。它反映了地壳形成时的差异。不同部分富集不同的元素。在这个范围内常有一定种类的矿产集中产出。

如印度尼西亚的含锡的地球化学省，在那里不同时代的花岗岩中锡含量都在40ppm以上，比花岗岩中的平均含量（3ppm）高出十几倍，比克拉克值（2ppm）高出二十倍。

在东格陵兰无论酸性岩及基性岩中SrO含量都比地壳平均含量高出4—7倍。

在美国西部玻璃质火山岩中，根据铍含量圈出两个铍省，大多数已知铍矿床都位于这两个省内（图2—5）。

我国华南稀有金属成矿区，各时代花岗岩侵入体中W、Sn、Be、Nb、Ta等元素的平均含量普遍高于酸性岩的平均含量（图2—6），并且该区基底变质岩中W、Sn、Be等也是特征元素。

通过发现地球化学省可以预测矿产的区域分布，对找矿具有战略意义。

区域原生异常：范围在数十平方公里至数百平方公里。这种异常的形成往往与成矿有关的岩体或含矿层有关。如：

江西西华山钨矿区与成矿有关的花岗岩中钨的平均含量为酸性岩中的一百四十倍。

广西大厂与锡矿有关的花岗斑岩中锡的平均含量高于酸性岩中的十四倍。

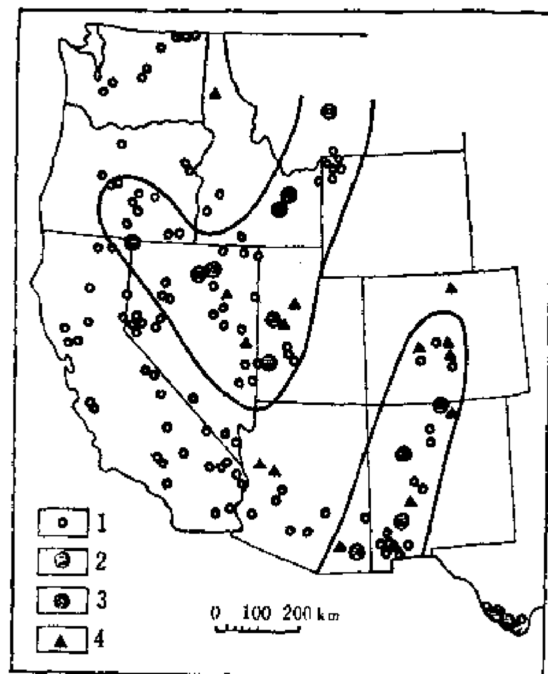


图 2—5 美国西部玻璃质火山岩中Be的分布

（据科茨等，1962）

1—Be含量1—7ppm；2—Be含量8—20ppm；3—Be含量＞20ppm；4—铍矿床

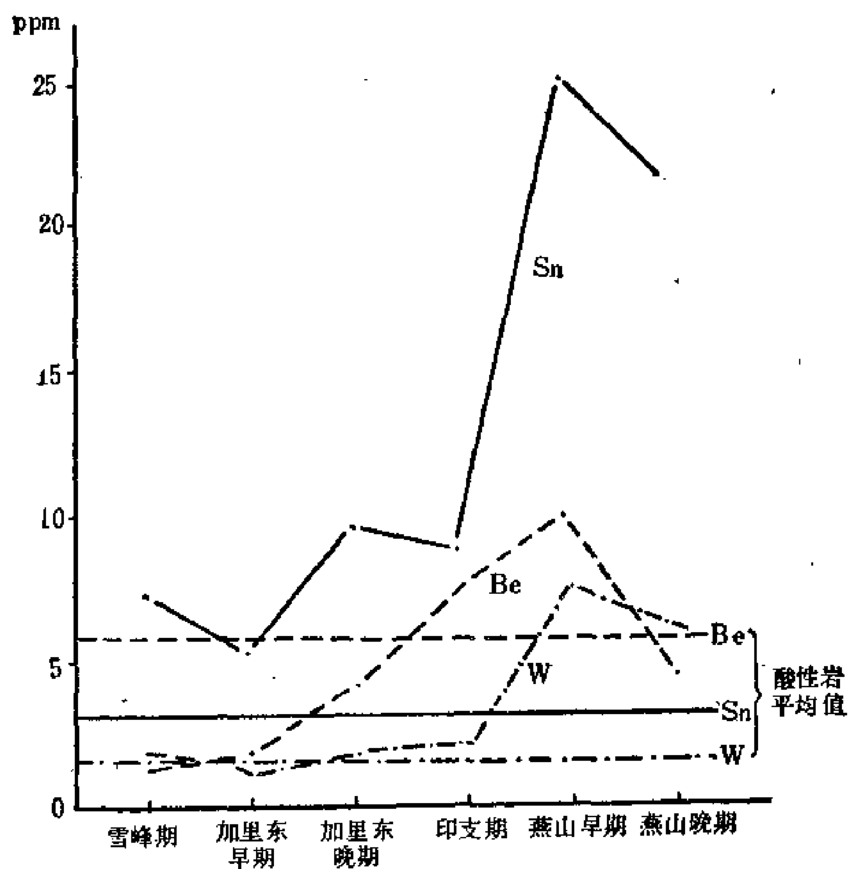


图 2—6 我国华南地区各时代花岗岩的W、Sn、Be含量分布曲线

湖北某地区震旦系陡山沱组顶部黑色页岩中Ag、V富集，其中已发现大型的银钒矿；寒武系底部页岩中有V、Mo等元素富集，其中已发现有钒钼矿床。

通过发现区域地球化学异常可以对地层及岩浆岩的含矿性作出评价，以便圈定成矿远景地区。

局部原生异常：范围在0.n—$n$km²，它往往是矿床或矿体周围的原生晕。

通过发现矿床或矿体的原生晕可直接找到矿床或矿体。

第四节　原　生　晕

原生晕是在成矿作用中与矿体同时形成，分布于矿体周围基岩中的某些元素（通常是成矿元素及其伴生元素）含量增高的地段。

无论是岩浆矿床、伟晶岩矿床、接触交代矿床、热液矿床、沉积矿床、变质矿床都可以有原生晕存在。但是目前化探中研究最多的是热液矿床（包括接触交代矿床）的原生晕。其次是岩浆矿床、沉积矿床、伟晶岩矿床的原生晕。而变质矿床的原生晕研究最少。

一、岩浆矿床的原生晕

（一）形成

岩浆矿床的原生晕主要是通过结晶分异和熔离作用形成。

岩浆是以硅酸盐为主并含有各种金属和一些挥发分（如H_2O、Cl、CO_2、B、F、S、P等）的一种熔体，成分相当复杂。不同类型的岩浆，在主要造岩组分方面是相同的，只是含量比例有所差别，但在微量元素和挥发组分方面则差异很大。岩浆可以由地幔和地壳物质重熔或地壳物质被同化和交代形成。

当岩浆侵入地壳以后，由于温度逐渐下降，岩浆发生结晶作用，而各种矿物结晶的温度不同，生成有先有后，这样就发生矿物有次序的结晶。这种矿物按顺序进行结晶的过程称为结晶分异作用。结晶出的矿物由于比重不同，在重力作用下，或受岩浆内部对流作用的影响，比重较大的矿物（特别是金属矿物）下沉到岩浆底部，比重较小的矿物相对向上漂浮，这样使岩浆底部形成富含金属矿物的矿床。

此外，岩浆侵入地壳后，有时分离为两种熔体，如硅酸盐熔体和金属硫化物熔体。这两种熔体在熔融状态下相互分离的作用称为熔离作用。由于金属硫化物熔体比重大于硅酸盐熔体，故逐渐下沉到岩浆底部。当温度继续下降，不同部分的熔体分别结晶，于是在岩体底部形成富含金属硫化物的矿体。一般金属硫化物结晶相当晚。如果当它还未来得及结晶时，在外动力或内应力的作用下可沿冷凝的岩体的裂隙贯入，甚至离开母岩贯入周围的其它岩石中去，然后结晶形成矿体。

岩浆的结晶分异作用和熔离作用除了在有利部位金属矿物特别集中达到工业要求形成矿体外，还有一部分金属矿物往往呈浸染状散布在接近矿体的母岩中，形成某些元素含量增高的地段，即形成了岩浆矿床的原生晕。晕的范围比矿体大得多。

例如：苏联贝辰加地区基性岩和超基性岩中熔离型铜—镍矿床的原生晕，其中Ni、Co、Cu和Ti含量近矿体逐渐增高。在垂直方向上可延伸几十米，个别情况下达一百四十米（图2—7）。

（二）特征

1．岩浆矿床的原生晕和矿体、含矿母岩均为同源产物，它们只是同一成矿作用中元素集中程度不同的结果。

2．矿体、原生晕和含矿母岩没有明显的界线，是逐渐过渡的（图2—8）。

3．原生晕发育在矿体周围，特别是矿体上方的母岩中。一般说来越接近矿体，异常强度越高。

4．矿体和原生晕的产出常和一定的岩相带有关。对于铬铁矿含矿最有利岩相是纯橄榄岩、斜方辉石橄榄岩，MgO/FeO（分子比）>6；对于铜镍硫化矿床最有利岩相是橄榄岩、二辉橄榄岩，MgO/FeO（分子比）<6（图2—9）。

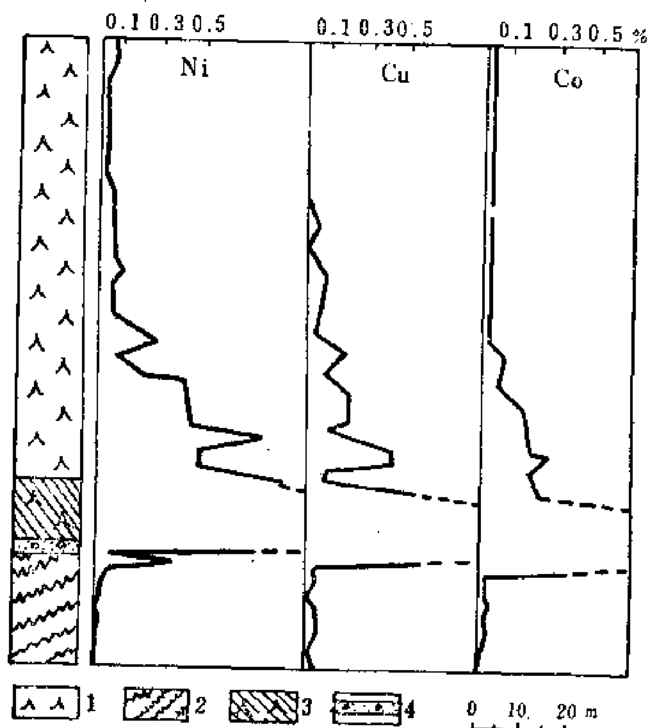


图 2—7 苏联贝辰加地区岩浆熔离型铜—镍矿床的原生晕

（据 Т.Мелолюбн，1961）

1—蛇纹岩和蛇纹石化橄榄岩；2—千枚岩和凝灰岩；3—浸染状矿石；4—角砾状富矿石

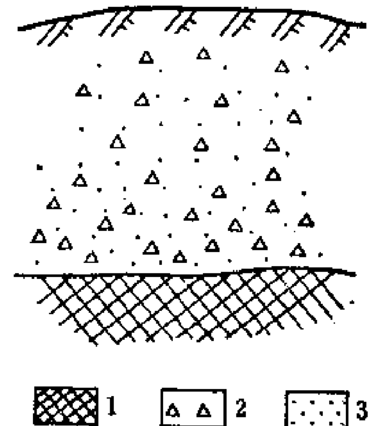


图 2—8 岩浆矿床矿体、原生晕和母岩之间关系示意图

1—致密块状Cu—Ni矿体；2—镍黄铁矿；3—黄铜矿

5．指示元素存在形式主要是以独立矿物形式存在，其次是以类质同像的形式存在。例如上面提到的贝辰加地区Cu—Ni矿床的原生晕中，Ni以镍黄铁矿、Cu以黄铜矿、Ti以钛磁铁矿独立矿物形式存在；而Co则以类质同像存在于镍黄铁矿中。

（三）岩浆矿床原生晕的控制因素

岩浆矿床原生晕的形成和产出受到以下因素的控制：

岩浆的性质。不同性质的岩浆形成不同种类的岩浆矿床，因而有不同成分的原生晕。

成晕元素的浓度。浓度高有利形成规模大、强度高的原生晕。

成晕元素及其化合物的熔点、比重。熔点高，结晶析出早；比重大易于向岩浆底部聚集。

介质的物理化学条件（温度、压力、成分）。控制着元素的结晶析出。

岩浆岩的形态和产状。控制矿体及原生晕产出的部位。

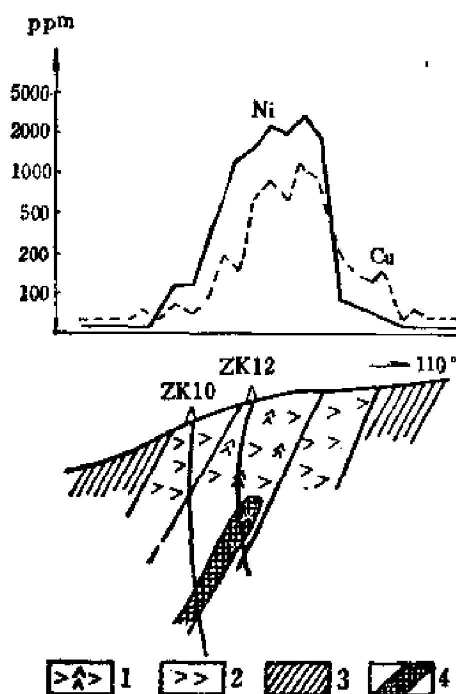


图 2—9 铜—镍硫化矿床的原生晕

1—辉橄岩；2—辉长岩；3—千枚岩；4—Cu、Ni矿体

在研究岩浆矿床原生晕的时候，值得注意的是在某些条件下存在着热液活动叠加（甚至是多次叠加）的情形，特别是贯入式熔离岩浆矿床。例如陕西煎茶岭超基性岩中的铜镍硫化矿床，由熔离作用形成的铜镍矿体埋深200m，它的Ni、Co、Cu原生晕距矿体不超过100m，未能达到地表。地表发现的Ni、Co、Cu、As异常是热液期镍铜矿化的原生晕，其位置正好在岩浆铜镍工业矿体的上方。因此地表Ni、Co、Cu异常并非直接和该区岩浆熔离矿体有关。对此种情形应注意深入研究。

二、热液矿床的原生晕

（一）形成

热液矿床的原生晕是热液成矿作用的产物。

成矿热液是一种成分复杂的热水溶液，最主要的成分是H_2O，温度一般在400℃以下。最高在500—600℃。最低在50℃左右，它含有许多成矿元素（如W、Sn、Mo、Cu、Pb、Zn、Ag、Au、Sb、Bi、Hg、Fe、Co、Ni、U、Th等）和伴生元素（如K、Na、Ca、Mg、Si、Al、Sr、Ba、Cd、Ga、In、Ge、Se、Te、Tl、Re等），并含有一些挥发组分（如S、As、C、F、Cl、B、I等）。

成矿热液可以有岩浆成因、大气降水成因、封存水成因、变质成因等。其中所含元素可以来自上地幔，也可来自地壳。当然在不同条件下形成的热液中富集的元素可以不同。

这种成矿热液在地下运移的过程中，在某些条件下，其中的一些元素大量析出，聚集而成矿体；此外热液还会继续向矿体周围的岩石中运移，其中所包含的元素在一定条件下分别析出。在矿体周围岩石中形成某些元素含量增高的地段，即形成热液矿床的原生晕。

1. 成晕元素迁移的形式

成晕元素在热液中有呈离子状态、原子或分子状态，但是主要是以络离子的形式进行迁移，其络离子的主要形式可能有：

$[Me(HS)_m]^{n-}$ 硫氢化物型

$[MeS_m]^{n-}$ 硫化物型

$[Me(S_2O_3)_m]^{n-}$ 硫代硫酸盐型

$[MeCl_m]^{n-}$、$[Me(OH,F)_m]^{n-}$卤化物型

$[Me(CO_3)_m]^{n-}$ 碳酸盐型

$[Me(SO_4)_m]^{n-}$ 硫酸盐型

2. 成晕元素迁移的方式

成晕元素迁移的方式有以下几种：

（1）渗透作用

由于压力差使热液中的溶质与溶剂一同顺着裂隙空间，由压力大处向压力小处迁移。

由渗透作用形成的晕范围较大，常可达数十米至数百米，异常明显（或者说清晰度高），形态不规则。晕中指示元素含量呈跳跃式变化，成分比较复杂，组分分带明显（图2—10）。

（2）扩散作用

由于浓度差使热液中的元素通过围岩粒间溶液向浓度低的方向迁移。直至各处浓度相同为止。扩散作用形成的晕范围较小，一般为几米至几十米，而且晕中指示元素的含量随着远离矿体发生有规律的连续下降（图2—11）。

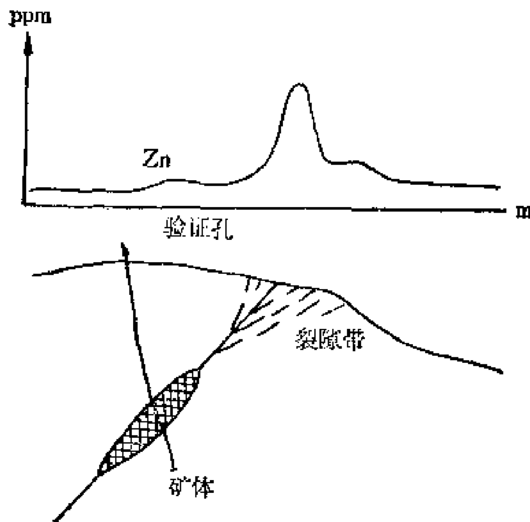


图 2—10 渗透作用形成的原生晕

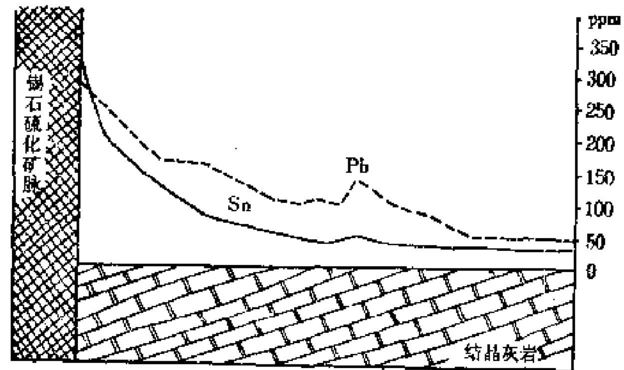


图 2—11 扩散作用形成的原生晕

自然界中渗透迁移和扩散迁移往往是同时进行不可分割。一般沿裂隙方向热液以渗透迁移为主；在矿体两侧致密岩石中以扩散迁移为主。初期成矿热液上升以渗透为主，后期成矿热液流动停滞，则以扩散为主。

（3）气相运移

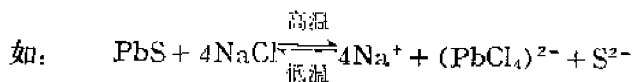
成矿热液中一些元素以气体状态逸散到近矿围岩中去，叫做气相运移。如Hg、As、B、F、Cl、I等易挥发元素，在一定的温度、压力条件下可以气相迁移进入矿体周围的岩石中，形成范围宽广的原生晕。

3．成晕元素沉淀的作用

（1）物理化学条件改变

成晕元素呈络合物（或化合物）形式只是在一定的物理化学条件（主要是温度、压力、溶液的成分、pH值、Eh值等）下才是稳定的。当这些条件改变时，原来在热液中稳定的络合物（或化合物）会发生分解沉淀。

① 温度降低使络离子发生分解、沉淀。



如：$$PbS + 4NaCl \underset{低温}{\overset{高温}{\rightleftharpoons}} 4Na^{+} + (PbCl_4)^{2-} + S^{2-}$$

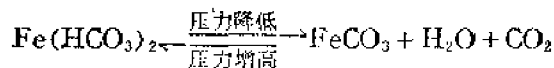
温度高时反应向右进行，促进络离子$(PbCl_4)^{2-}$的生成；温度降低反应向左进行，使络离子$(PbCl_4)^{2-}$发生分解，Pb^{2+}与S^{2-}结合生成PbS沉淀。

热液温度降低时，H_2S在热液中溶解度增加（即S^{2-}离子浓度增高），能促使金属硫化

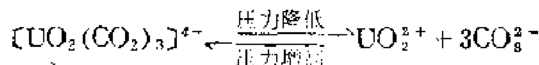
物的沉淀。

② 压力降低，热液中气体组分逸出、使含挥发组分的络合物（或化合物）分解、沉淀。

如：



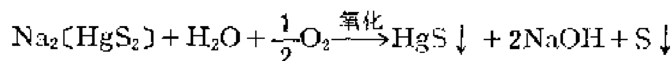
$$Fe(HCO_3)_2 \underset{压力增高}{\overset{压力降低}{\rightleftharpoons}} FeCO_3 + H_2O + CO_2$$



$$[UO_2(CO_3)_3]^{4-} \underset{压力增高}{\overset{压力降低}{\rightleftharpoons}} UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-}$$

③ 由于氧化—还原反应使络离子发生分解、沉淀。

如：



$$Na_2[HgS_2] + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{氧化} HgS\downarrow + 2NaOH + S\downarrow$$



$$[Sb_2S_4]^{2-} + 2O_2 \xrightarrow{氧化} Sb_2S_3 + SO_4^{2-}$$



$$UO_2^{2+} + 2Fe^{2+} + 3H_2O \xrightarrow{还原} Fe_2O_3 + UO_2 + 6H^+$$



$$Na_4[UO_2(CO_3)_3] + H_2S \xrightarrow{还原} UO_2 + S + 2Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

④ pH变化

许多络合物（或化合物）只是在一定的pH值范围内才是稳定的，当pH值超过这个范围，就会引起这些络合物（或化合物）分解、沉淀。

如在含F的酸性溶液中W可以呈$[WO_3F_2]^{2-}$、$[WO_2F_4]^{2-}$络离子被搬运；当溶液酸性逐渐被中和时，络离子发生分解，WO_4^{2-}与溶液中的Fe^{2+}、Mn^{2+}、Ca^{2+}等结合，生成$FeWO_4$（pH=5.9）、$MnWO_4$（pH=6.7）、$CaWO_4$（pH=7.3）沉淀。

又如：UO_2^{2+}和SO_4^{2-}、F^-形成的络离子在酸性介质中稳定；UO_2^{2+}与CO_3^{2-}形成的络离子多在中性到碱性介质中稳定。当pH改变时就会发生分解，生成UO_2沉淀。

引起热液物理—化学条件改变的因素主要有：

① 围岩与热液相互作用，这既可改变热液的成分。同时也改变着热液的pH和Eh值；

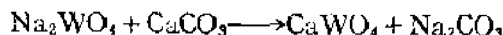
② 热液逐渐冷却；

③ 热液进入开阔断裂带，外压力降低；

④ 热液进入富氧带；

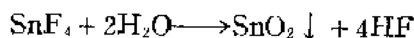
⑤ 与下渗水或其它不同成分的水相遇发生化学反应等。

（2）直接通过化学反应生成难溶化合物沉淀，如含钨的热液与石灰岩发生离子置换反应：

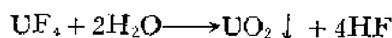


$$Na_2WO_4 + CaCO_3 \longrightarrow CaWO_4 + Na_2CO_3$$

又如水解作用：



$$SnF_4 + 2H_2O \longrightarrow SnO_2\downarrow + 4HF$$



$$UF_4 + 2H_2O \longrightarrow UO_2\downarrow + 4HF$$

（3）过滤效应

当热液在既非完全致密又非完全畅通的岩石中进行渗透时（如在孔隙和裂隙小于5×10^{-5}cm的岩石中渗透），产生溶质和溶剂透过速度的差异，一般是溶剂透过速度快，溶质

透过速度慢，不同组分的溶质透过岩石的速率也不一致。结果造成溶质的浓集沉淀，以及不同组分溶质之间发生分异，产生分带。

（4）吸附作用

围岩矿物颗粒的表面、解理面等对成晕元素的吸附。

（5）类质同像置换和机械混入

热液中的微量元素可以类质同像或机械混入的方式进入其它矿物，而从热液中析出。如方铅矿中的Ag，黄铁矿中的Co，钾长石中的Ba、Rb，绢云母中的Rb、F和绿泥石中的Mn、Zn、……等，都可因类质同像置换或机械混入而使这些元素从热液中析出。

在热液成矿作用中除了在矿体周围岩石中形成主要成矿元素及其伴生元素的高含量带即热液矿床的原生晕外，热液还可将近矿围岩中某些组分带走，形成负异常。如江西某斑岩铜钼矿近矿围岩出现Mn的负异常，远矿出现Mn的正异常。

研究热液矿床成矿成晕机制的实例：

苏联巴尔苏科夫（Б. Д. Барсуков）等曾研究了远东地区锡石—石英脉热液矿床原生晕的形成机制。这个地区Sn矿床同含Sn花岗岩（含Sn16—30ppm，平均27ppm）有关。这种花岗岩比一般酸岩Sn的平均含量（3—5ppm）高出4—5倍。花岗岩中的Sn 80—100%集中于黑云母中，而长石、石英中实际上不含Sn。黑云母中Sn含量达80—100到300—400ppm。显微镜下观察黑云母中未见含有锡石颗粒。以碘甲烷处理黑云母（它可以提出SnO_2形式的Sn，而不破坏黑云母晶格），结果未发现可检出的Sn。黑云母中的Sn的含量也未发生变化。这说明Sn进入黑云母晶格可能是按 $Li^+ + Sn^{4+} \longrightarrow Mg^+ + Fe^{3+}$ 的方式进行类质同像置换。

原生晕的特征：脉体中上部含矿带，脉旁云英岩化发育（其中经常出现锡石、萤石和黄玉），Sn具有相当高的含量（30—207ppm、正异常）但随着远离脉壁Sn含量逐渐下降，最后过渡到未蚀变花岗岩中的正常含量。在脉体中下部（接近矿体尾部），发现Sn在脉旁有个狭窄的迁出带（Sn的含量低于正常花岗岩的含量），云英岩化蚀变带逐渐收缩。但逐渐出现钠长石化和白云母化，且厚度随深度而增大。在脉体下部（石英脉已不含矿），脉壁上几乎不见云英岩化，而钠长石化和白云母化大面积发育。黑云母花岗岩转变成二云母花岗岩，其中常常含有少量毒砂和电气石。这个带的岩石中Sn含量明显下降（由平均27ppm降为平均12ppm），呈现Sn的负异常，且负异常带相当宽（图2—12），白云母单矿物中Sn含量也低于黑云母的含量。对白云母进行碘甲烷提取实验，证明Sn主要呈SnO_2形式存在于白云母中。

根据上述蚀变矿物及矿脉中矿物的化学成分，巴尔苏科夫等推断，成矿溶液应含Sn、Na、K、F、Cl以及少量As和B等。气液包裹体成分研究也证明成矿溶液含有大量F和Na、K、Ca、Cl、HCO_3^-等成分。气液包裹体测温确定SnO_2的形成温度为250—300℃，成矿溶液的pH大致为6—8.3（SnO_2沉淀时的pH值）。

在实验室按上述成分和条件进行SnO_2在热液中的溶解实验结果证明，在富F的钠—钾—氯化物溶液（同时存在一定量的HCO_3^-、BO_3^{3-}和SiO_2）中，当温度达300℃，压力为500×10^5Pa以及pH＝7—10的范围内，锡石（SnO_2）迅速溶解，并在溶液中形成稳定的$[Sn(F_{6-x}OH_x)]^{2-}$型氟—氢氧络离子，式中x值取决于溶液的pH值，它随pH值增大而增大。实验还证明，当pH下降到7.5—8.0时络离子发生水解，Sn则呈锡石析出，同时形成

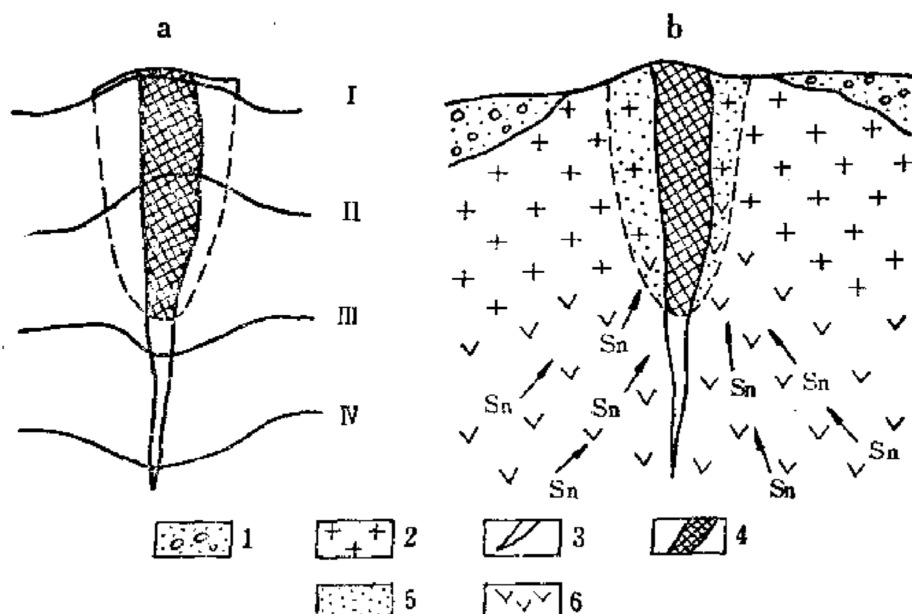


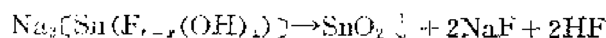
图 2—12 苏联某锡石-石英脉型矿床不同标高锡的含量曲线（a）及垂直分带示意图（b）

Ⅰ—矿上部分Sn含量曲线（前缘晕）；Ⅱ—矿体中部Sn含量曲线；Ⅲ—矿体中下部Sn含量曲线；Ⅳ—矿下部分Sn的含量曲线（尾晕）。1—第四系沉积层；2—黑云母花岗岩；3—石英脉；4—锡矿体；5—云英岩化带；6—钠长石化，白云母化花岗岩

HF。

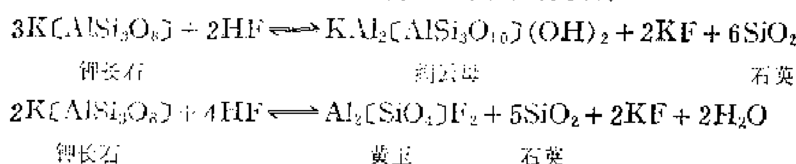
根据上述研究结果，巴尔苏科夫推断：当富F和Na的碱性岩浆期后热液由深部沿裂隙向上移动时，首先在深部引起花岗岩自变质作用，使长石发生钠长石化，黑云母发生白云母化。黑云母发生白云母化的实质是Al^{3+}和Fe^{3+}替换黑云母中六次配位的Mg^{2+}和Fe^{2+}，同时使Sn自晶格中排出（Sn^{4+}与Mg^{2+}存在类质同像关系）其一部分形成SnO_2颗粒保留于白云母裂隙中；另一部分则转入热液形成$Na_2[Sn(F_{6-x}(OH)_x)]$络合物向上迁移。锡在白云母化过程中被带出，导致了矿脉下部花岗岩中宽广的Sn的负异常的出现。同时从黑云母晶格中释放出来的Fe^{2+}和Mg^{2+}，它们与热液中的B、As、SiO_2结合就形成了出现于钠长石化和白云母化带中的电气石和毒砂。

含$Na_2[Sn(F_{6-x}OH_x)]$的溶液继续上升。随着钠长石化的不断进行，溶液中Na^+的浓度逐步降低，溶液pH值渐渐下降。当溶液变为弱碱性和中性时，氟锡络合物变得不稳定，通过高温水解作用形成锡石（SnO_2）和游离的HF：



$$Na_2[Sn(F_{6-x}(OH)_x)] \rightarrow SnO_2 \downarrow + 2NaF + 2HF$$

从而形成上部的矿带和其围岩中的Sn的正异常。这时热液迅速酸化（含HF），这种酸性热液作用于上部花岗岩，导致碱金属的淋滤而形成云英岩：



$$\underset{\text{钾长石}}{3K[AlSi_3O_8]} + 2HF \rightleftharpoons \underset{\text{绢云母}}{KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2} + 2KF + \underset{\text{石英}}{6SiO_2}$$

$$\underset{\text{钾长石}}{2K[AlSi_3O_8]} + 4HF \rightleftharpoons \underset{\text{黄玉}}{Al_2[SiO_4]F_2} + \underset{\text{石英}}{5SiO_2} + 2KF + 2H_2O$$

HF与围岩中的Ca作用则形成萤石。

这样，巴尔苏科夫等比较深入地阐明了矿脉，蚀变带及原生晕形成的机制。是研究热

液矿床成矿成晕机制的一个好范例。

（二）特征

热液矿床原生晕的特征可分为形态特征和组分特征。在研究原生晕形态和组分特征时，用到一些形态表征要素和组分表征参数。

1. 形态表征要素

原生晕的形态是指以指示元素的异常界限值为界限，在三度空间上所圈出的范围。

根据原生晕空间延伸及其与矿体的相对位置，可将原生晕划分为以下个几部分：

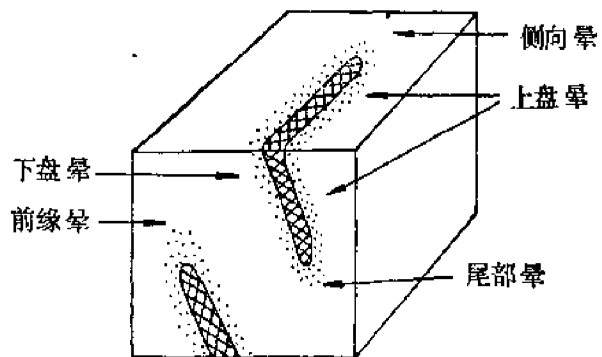


图 2—13 原生晕形态表征要素

前缘晕（矿上晕）、尾部晕（矿下晕）、侧向晕、上盘晕、下盘晕（图2—13）。

2. 组分表征参数

组分表征参数指描述晕中元素含量空间分布特点的一些数学特征值。

（1）连续性

它用异常地段内异常点的多少来表示。一般说来，异常点越多，它们之间的连续性越好。连续性的数学表达式为：

$$t=\frac{N_a}{N_T}\times 100\%$$

式中：t ——连续性；

N_a——异常点数；

N_T——异常地段内总点数。

t 越大，表示异常地段内异常点的连续性越好；反之，连续性就差。

（2）均匀性

它用异常地段内相邻两点差值大小来表示。相邻两点的差值大，均匀性差；差值小均匀性好。

苏联H.H.索契万诺夫（1961）提出用晕中单位距离上元素含量变化的平均梯度来表示其均匀性。单位距离上平均梯度的计算：先计算晕中剖面上相邻两点间含量差绝对值的平均值（即平均梯度值），再除以相邻两点间距离的平均值即得单位距离上平均梯度值。其数学表达式为：

$$U=\frac{\overline{|\Delta c|}}{\overline{\Delta L}}$$

$$\overline{|\Delta c|}=\frac{\sum|\Delta c_i|}{n}$$

$$\overline{\Delta L}=\frac{\sum\Delta L_i}{n}$$

式中：U——均匀性（单位：%/m）；

Δc_i——第i个相邻两点元素含量的差值（单位：%）；

ΔL_i——第i个相邻两点间的距离（单位：m）；

n——参加计算的相邻两点的个数（$n=1, 2\cdots\cdots$）；

U——越大表示均匀性越差；反之，均匀性好。

为了比较晕中各元素的均匀性，他提出用

$$\frac{\text{某元素的平均梯度值}(|\overline{\Delta c}|)}{\text{剖面上该元素平均含量}(\bar{c})} \text{或} \frac{\text{某元素的平均梯度值}(|\overline{\Delta c}|)}{\text{该元素的背景值}(c_0)}$$

来衡量。比值大的均匀性差；反之，均匀性好。

（3）平均异常强度

即异常范围内元素含量的平均值，用下列公式表示：

$$\bar{c}=\frac{\sum c_i}{N_T}$$

式中：$\bar{c}$——平均异常强度；

c_i——异常地段内第i点的含量；

N_T——异常地段内的总点数。

（4）异常极值

即最大异常值，最小异常值，分别用C_{max}和C_{min}表示。

（5）清晰度（又称衬度、衬值），以下列公式表示：

$$K=\frac{\bar{c}}{c_0}$$

$$K=\frac{\bar{c}}{c_A}$$

$$K=\frac{c_{max}}{c_A}$$

式中：K——异常清晰度；

$\bar{c}$——平均异常强度；

c_0——背景值；

c_A——异常下限；

c_{max}——异常峰值。

K值大，异常清晰度好；反之，异常清晰度差。

在实际生产工作中有的只是根据剖面上元素含量变化曲线来定性地描述晕的连续性，均匀性和清晰度（图2—14）。

（6）线金属量、面金属量

线金属量是一条测线上，各异常点元素的含量减去背景值与该点所控制的距离的乘积之和。其数学表达式为：

$$M_L=\sum_{i=1}^{N}(c_i-c_0)\times\Delta X_I$$

式中：M_L——线金属量（单位：m×%）；

c_i——第i点上的异常值（单位：%）；

c_0——背景值（单位：%）；

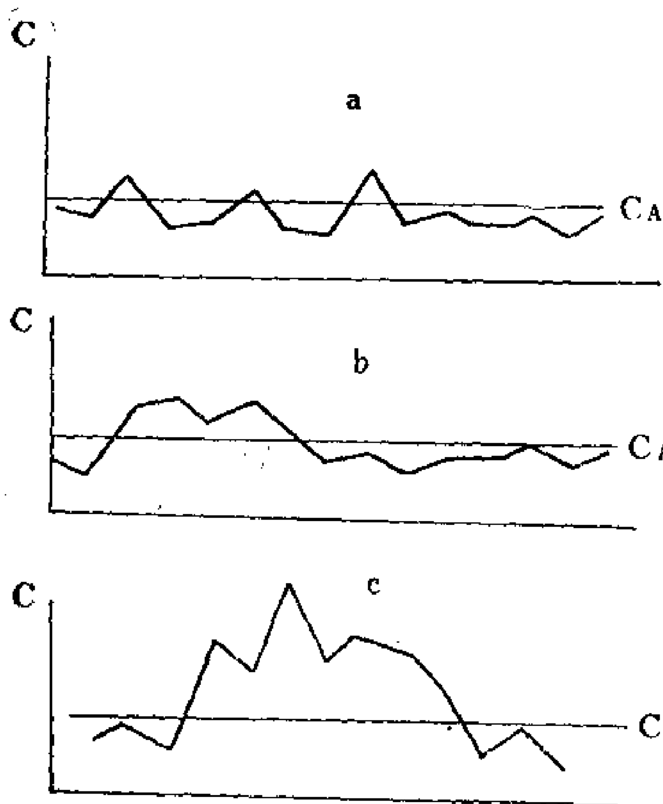


图 2—14

a—连续性差，异常不明显；

b—连续性好，均匀性好，异常清晰度低；

c—连续性好，均匀性差，异常明显

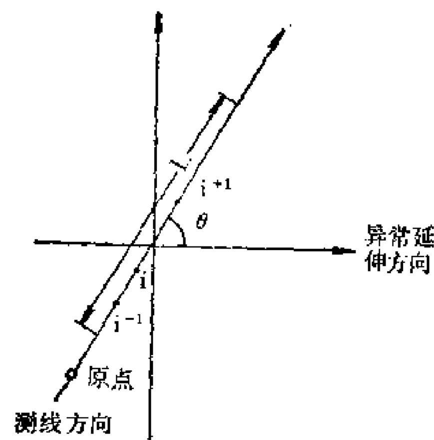


图 2—15

Δx_i——第 i 点所控制的距离（单位：m）

N——异常点数。

如果测线与异常延伸方向不垂直，且采样点距又不等时（图2—15），则线金属量按下式计算：

$$M_L = \sum_{i=1}^{N} \frac{X_{i+1}-X_{i-1}}{2}(c_i-c_0)\sin\theta \tag{2—1}$$

如果测线上采样点是等间距，测线与异常延伸方向不垂直，则线金属量可按下式计算：

$$M_L = (\overline{c}_L - c_0)L\sin\theta \tag{2—2}$$

上述（2—1）、（2—2）式中：

M_L——线金属量（单位：m×%）；

c_i——第 i 点的异常值（单位：%）；

$\overline{c_L}$——测线上异常平均值（单位：%）；

c_0——背景值（单位：%）；

X_{i-1}、X_{i+1}——由测线某一端点至第$i-1$、$i+1$点的距离（单位：m）；

N——异常点数；

L——测线上异常线段的长度（单位：m）；

θ——测线与异常延伸方向的交角（单位：度）。

面金属量是一个面上各异常点元素含量减去背景值与该点所控制面积的乘积之和。其数学表达式为：

$$M_S = \sum_{i=1}^{N} (c_i - c_0) \times \Delta S$$

式中：M_S——面金属量（单位：$m^2 \times \%$）；

c_i——第i点的异常值（单位：%）；

c_0——背景值（单位：%）；

ΔS_i——第i点所控制的面积（单位：m^2）；

N——异常点数。

当采用矩形测网时面金属量可用下列公式计算：

$$M_S = (\overline{c_S} - c_0) \times S$$

式中：M_S——面金属量（单位：$m^2 \times \%$）；

$\overline{c_S}$——异常面积内的异常平均值（单位：%）；

c_0——背景值（单位：%）；

S——异常面积（单位：m^2）。

还可以利用线金属量来计算面金属量，即

$$M_S = \overline{M_{L_i}} \times L$$

式中：M_S——面金属量（单位：$m^2 \times \%$）；

$\overline{M_{L_i}}$——线金属量平均值（$i=1，2，\cdots n$）（单位：$m \times \%$）；

L——沿异常延伸方向上异常长度（单位：m）。

（7）组合晕

叠加晕：一组指示元素的异常含量相加而求得的晕；

叠乘晕：一组指示元素的异常含量相乘所求得的晕（图2—16）。

这里分组一般按前缘晕的特征指示元素（如：Ag、Pb、As、Hg、Ba等）及尾部晕的特征指示元素（如：Cu、Co、Mo、Bi等）来划分。

在计算叠加晕，叠乘晕时，常需将数据标准化。

（8）元素的比值

① 元素对的比值

成晕性质相近，二者紧密共生的元素对的比值，如Ag/Cu等，可据以进行异常分类并预测矿石成分。

成晕性质不同，在空间上发生分异的元素对的比值，据此划分前缘晕和尾部晕，追踪矿体。

② 叠加晕（或叠乘晕）的比值。

③ 叠加晕（或叠乘晕）线金属量的比值。

3. 形态特征

（1）线状

晕的宽度不大，几米至十几米，但前缘和侧向延伸很大，可达数百米。异常峰值明

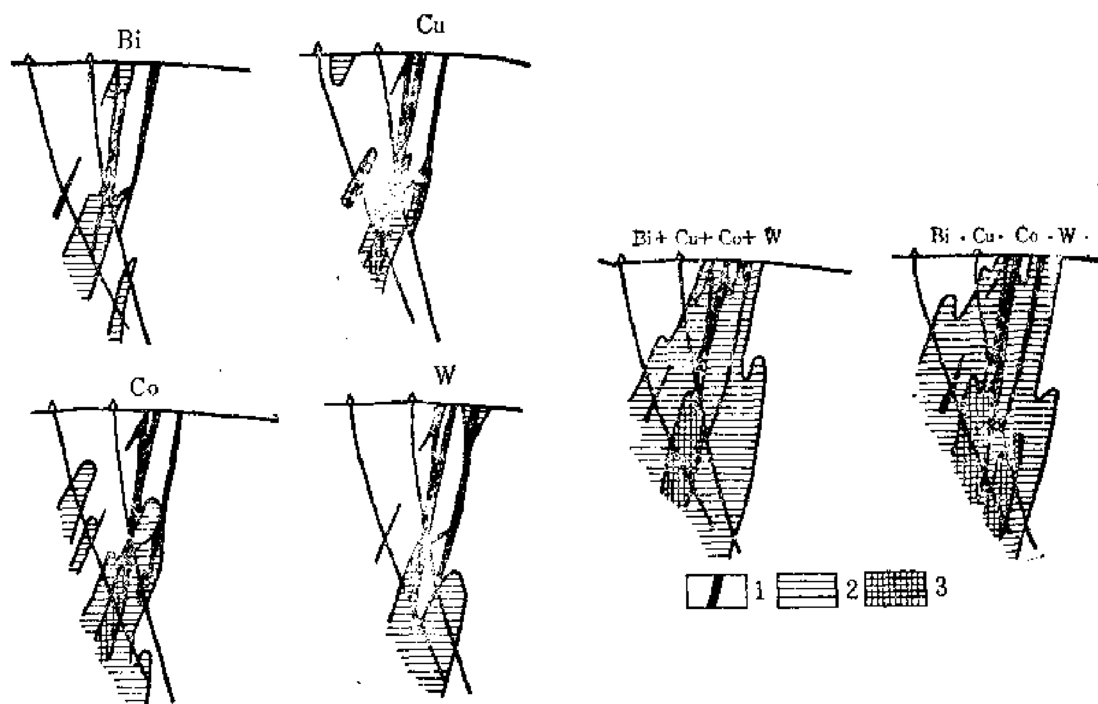


图 2—16 单元素晕和叠加、叠乘晕剖面图

1—矿体；2—含量 $\frac{\Sigma 10—100\%}{\pi 1—10\%}$；3—含量 $\frac{\Sigma 100—1500\%}{\pi 10—72\times 10^{4}\%}$

显，清晰度高。

此类晕常常是在单一断层、裂隙或层间构造、围岩致密，成矿溶液向构造两旁围岩渗透受到限制的情况下形成（图2—17）。

与此有关的矿体多呈脉状或透镜状。

（2）带状

晕的前缘和侧面延伸大，达数百米，但宽度也较大，可达数十米。异常峰值不明显，呈多峰状的宽阔异常带，均匀性和连续性均差。

此类晕常常是在平行密集的构造裂隙带，裂隙相互连通的情况下形成（图—18）。

与此有关的矿体多呈浸染状或密集的细脉带以及透镜状。

（3）透镜状

晕的长和宽相差不很明显，但长度仍比宽度大些。异常峰值不明显，均匀性差。

此类晕一般产于较大的构造破碎带，附近围岩裂隙、孔隙较发育地段（图2—19）。

与此有关的矿体常为透镜体。

（4）等轴状

在三度空间上发育程度相近，连续性好，异常值变化均匀。

产于几组断裂构造交会处的热液矿床的原生晕可形成此类晕（图2—20）。

（5）不规则状

产于多组构造复合部位以及受接触带控制的热液矿床的原生晕往往形成此类晕（图2—21）。

4．组分特征

（1）热液矿床原生晕往往具有多组分的特征，也就是说晕中的指示元素可以是若干

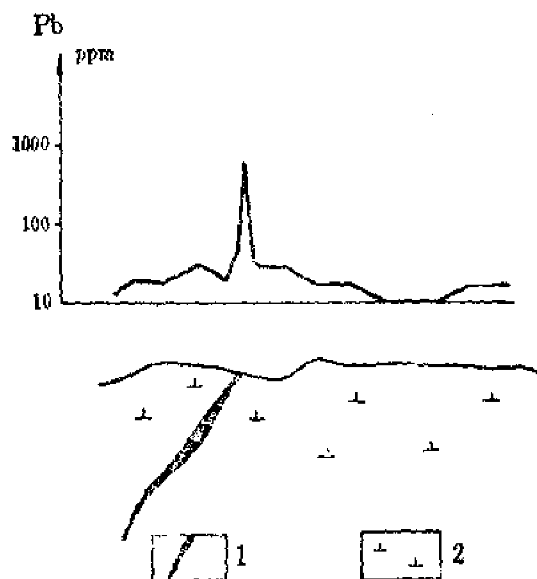


图 2—17　湖北某金矿脉上的线状铅晕剖面图
1—金矿脉；2—石英闪长岩

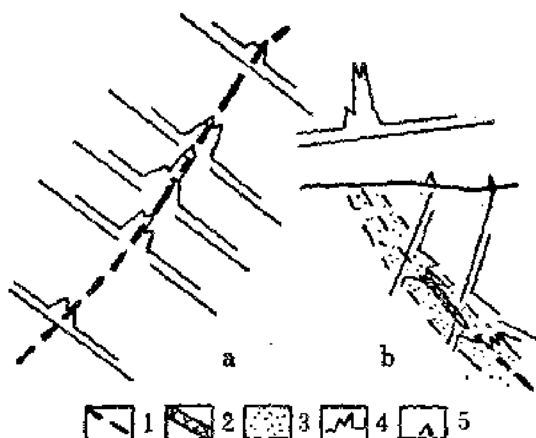
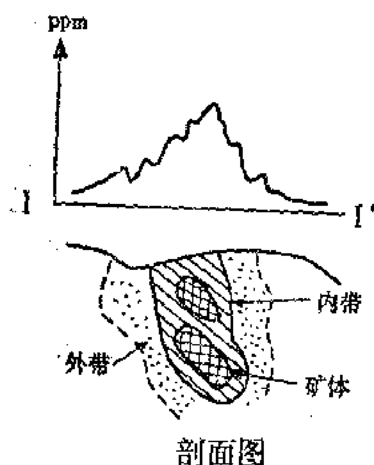


图 2—18　带状原生晕
a—平剖面图；b—剖面图。1—异常轴线
2—盲矿体；3—原生晕；4—含量曲线；5—钻孔



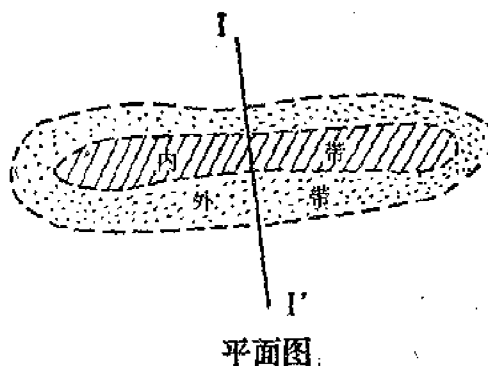


图 2—19　透镜状原生晕

个化学元素。这些元素一般可分为：

主要成矿元素：矿床中主要被开采利用的元素；

伴生元素：包括矿石中的杂质元素（如类质同像和机械混入的元素），热液带来的挥发物（如Hg、As、F、Cl、B、I等），以及一些造岩元素（如K_2O、Na_2O等）。

成晕的元素从来源来说，可以是原始热液带来的，还可是围岩中的元素，即成晕的元素是来自围岩中的组分。

（2）热液矿床原生晕的指示元素随矿床的种类，矿石的矿物成分的不同而不同，并且有一定的组合规律。

例如：长江中下游矽卡岩型铜矿，主要矿石矿物为辉铜矿（含Bi、Ag）、斑铜矿（含Bi、Ag），其次为黄铜矿（含Ag）。主要指示元素为Cu、Ag、Bi；

矽卡岩型铜钼矿，主要矿石矿物为黄铜矿、黄铁矿、斑铜矿、辉钼矿，主要指示元素

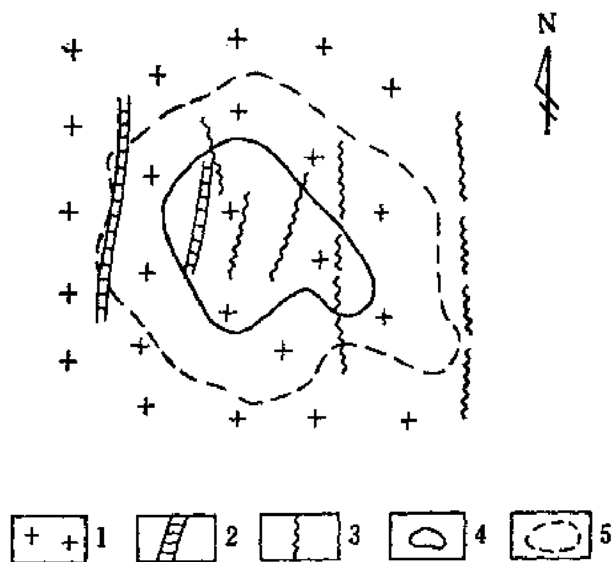


图 2—20 美国峡谷斑岩铜矿铜原生晕平面图

1—花岗闪长岩；2—淡色斑岩；3—断层；4—矿床；5—Cu—3000γ/g

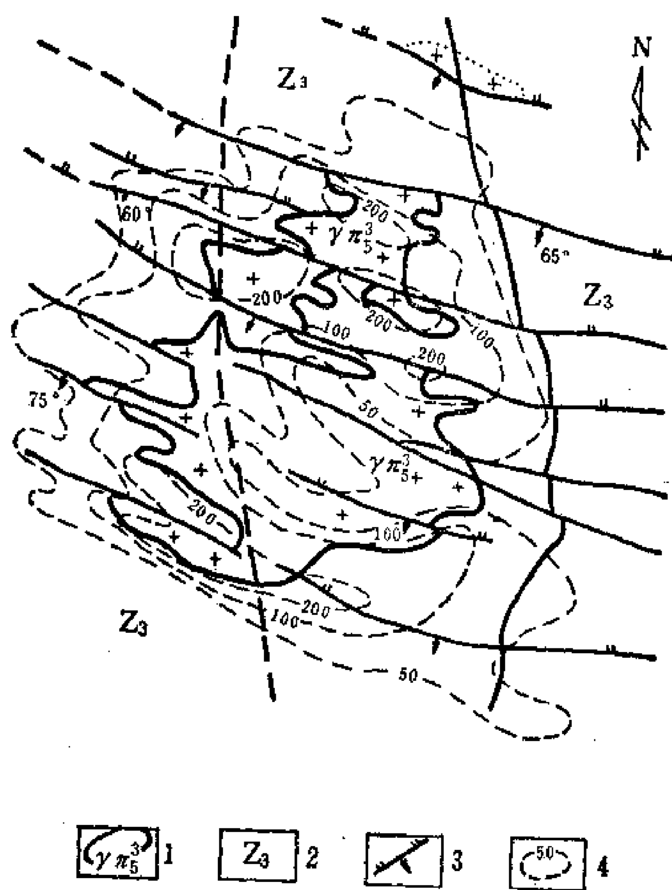


图 2—21 江西某斑岩型钼矿床钼原生晕平面图

1—花岗闪长岩；2—千枚岩；3—压性断裂；4—钼原生异常（γ/g）

为Cu、Mo、Ag。

矽卡岩型铜铁矿，主要矿石矿物为磁铁矿、赤铁矿、黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿，主要指示元素为Cu、Ag、Zn。

热液铀矿床，主要矿石矿物为沥青铀矿、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿和辉钼矿，较少见的有黄铁矿、毒砂、黝铜矿，极少见的有辉银矿、辉钴矿等。指示元素主要有U、Mo、Pb、Zn、Cu、As及Hg。

现将我国某些热液矿床原生晕的指示元素列于表2—6。

表 2—6 我国主要类型热液矿床原生晕指示元素

矿床类型	主要矿石矿物	指示元素
高温石英脉型黑钨矿	黑钨矿、锡石、辉铋矿、黄铁矿、辉钼矿、毒砂、绿柱石	W、Sn、Bi、Mo、Be、Ag、As
钽锡型锂矿床	钽铁矿、锡石、铌钽铁矿、绿柱石	Ta_2O_5、Sn、Be、Li、F
硫化铜镍矿床	黄铜矿、镍黄铁矿、紫硫镍铁矿、黄铁矿	Cu、Ni、Co、Cr、Mn
锡石硫化物矿床	锡石、毒砂、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿	Sn、Cu、Bi、Zn、Cd、Pb、Ag、As
斑岩型铜钼矿床	黄铁矿、黄铜矿、辉钼矿、斑铜矿	Cu、Mo、Au、Ag、Pb、Zn、Hg
矽卡岩型铁铜钼矿床	磁铁矿、辉钼矿、黄铜矿、斑铜矿、黄铁矿	Cu、Mo、Bi、Zn、Co、As、Ag
矽卡岩型铁铜矿床	磁铁矿、赤铁矿、黄铜矿、斑铜矿	Cu、Ag、Zn、As、Mn
矽卡岩型铜矿床	黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿	Cu、Bi、Ag、Zn、As
热液交代型菱铁矿赤铁矿矿床	赤铁矿、菱铁矿、褐铁矿、黄铁矿	Mn、Ni、Cr、Co、V、Zn、Cu、B
黄铁矿型铜矿	黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、毒砂	Cu、Zn、Pb、Mn、As、Ag、Ba
热液铜矿床	黄铜矿为主、黄铁矿、闪锌矿、方铅矿	Cu、Sn、Pb、Zn
石英脉型黄铁矿金矿床	黄铁矿、自然金、黄铜矿、方铅矿	Au、Cu、Pb、Ag、As
热液锡铅锌矿床	锡石、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、辉钼矿	Sn、Pb、Zn、Cu、As、Mn
铜铅锌多金属矿床	黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿	Cu、Pb、Zn、Ag、As、Sn、Cd、Sb
热液铅锌矿床	方铅矿、闪锌矿为主、黄铜矿、黄铁矿	Pb、Zn、Cu、As、Ag、Cd、Hg、Ba
汞矿床汞锑矿床	辰砂、辉锑矿为主、方铅矿、雌黄、雄黄	Hg、Sb、Pb、Cu、As

（3）指示元素存在形式

指示元素的存在形式主要有以下几种：

① 独立矿物：大多是呈显微状或超显微状的硫化物（如Cu、Pb、Zn、Mo等的硫化

物)、氧化物（如Sn、W、U的氧化物)、硫酸盐、碳酸盐、卤化物等。

② 类质同像和机械混入物：存在于金属矿物中的，如方铅矿中的Ag；闪锌矿中的Cd；黄铁矿中的Co。存在于蚀变的非金属矿物中的，如绿泥石中的Mn、Zn；绢云母中的Rb、F等。

③ 吸附离子或中性分子：元素以离子或分子被矿物表面、解理面所吸附。

④ 少量呈气液包裹体。

研究指示元素存在形式，在化探中有很重要的实际意义，这就是根据指示元素的存在形式，采用适当分解样品的方法。只测定与矿有关的异常部分，能获得更清晰的异常，收到更好的找矿效果。

（4）浓度分带

浓度分带指同种指示元素含量自异常中心向外有规律地变化。

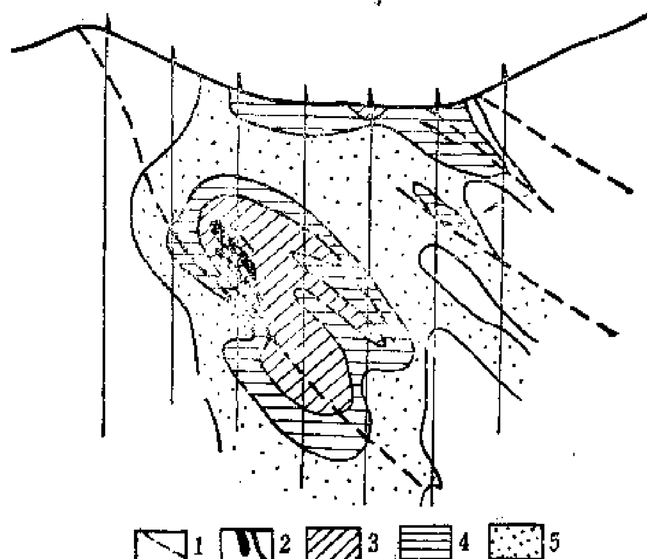


图 2—22 辽宁某Pb、Zn矿体Pb原生晕剖面图

1—破碎带；2—矿体；3—内带Pb>1000ppm；4—中带250—1000ppm；5—外带50—250ppm

通常浓度分带划分为三个带，即内带、中带、外带（图2—22)。

浓度分带可以在空间不同位置上表现出来，在垂直方向表现出来的称浓度分带的垂直分带，在水平方向表现出来的，称浓度分带的水平分带。

（5）组分分带

组分分带是指不同指示元素的原生晕的发育程度（强度、范围)，在空间上呈现有规律地变化的现象（图2—23)。例如图上Pb、Mo晕的高浓度带出现在距离铀矿体前缘更远的位置，而铀晕的高浓度带则位于铀矿体前缘较近处。

这种分带的规律可导致不同空间位置有不同指示元素的组合，以及某些元素的比值有规律的变化。

按照组分分带的规律，将不同指示元素有顺序地排列起来，就形成一个分带系列。

原生晕的组分分带也可以在空间不同方向上表现出来。表现在垂直方向上的称组分分带的垂直分带；表现在水平方向上的称组分分带的水平分带。

指示元素组分分带与矿体的产状有一定关系：

受陡倾斜断裂控制的热液矿体的原生晕垂直分带明显。同时在控矿断裂两侧也可形成对称的水平分带。如湖北省某矽卡岩型铜矿原生晕，在垂直方向上As、Ag、Zn高含量分布在矿体前缘，Cu（Bi）高含量分布在矿体附近（图2—24)。

当矿体产状平缓时，异常主要沿含矿层位或层间构造发育分带，表现为水平分带。至于垂直方向上，各指示元素的高浓度带均分布于上盘，即原生晕上盘较下盘发育。如图2—25所示，某矽卡岩型铜矿原生晕，As、Sb高含量带分布于矿体前方。Pb、Zn高含量带

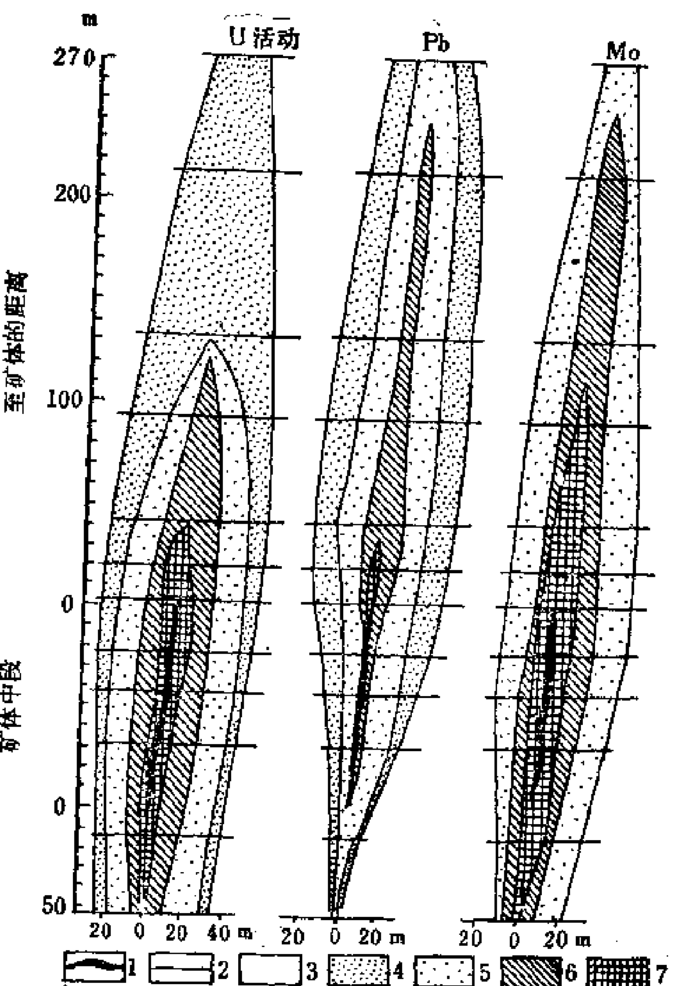


图 2—23 铀矿体周围原生晕的垂直横断面示意图

（按Г.П.维尔捷波夫）

1—矿体；2—取样中段；3—铀1.5或更低（2.8×10^{-5}%或更低），铅2或更低（0.06%或更低），钼5或更低（2.5×10^{-3}%或更低）；4—铀1.5—5，铅2—5；5—铀5—20，铅5—20，钼5—20；6—铀20—50，铅20—50，钼20—50；7—铀50或更高，铅50或更高，钼50或更高

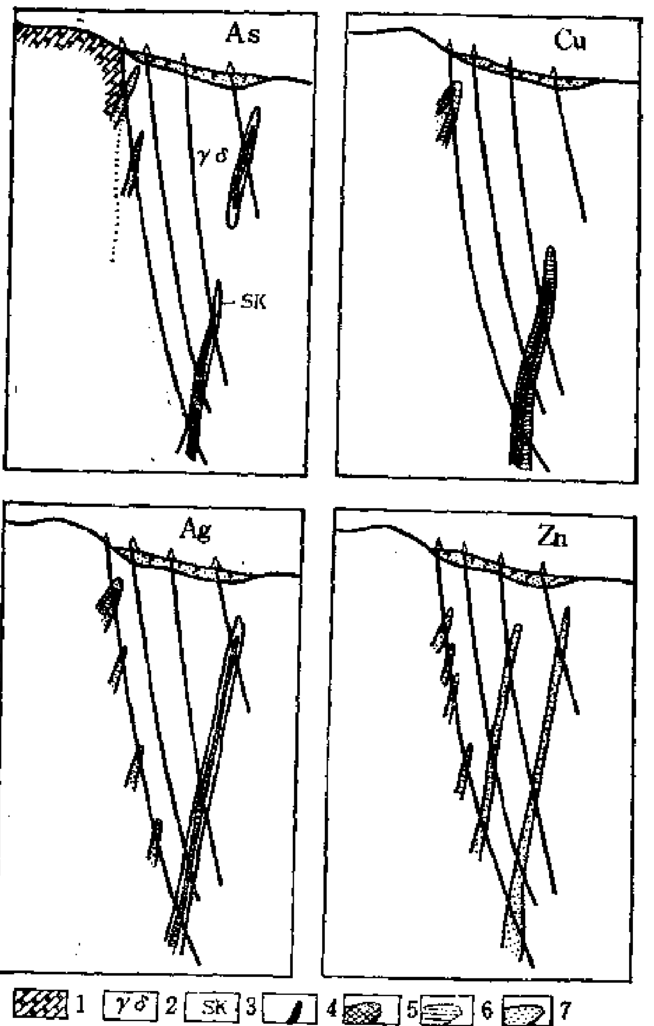


图 2—24 湖北某矽卡岩型铜矿床原生晕剖面图

1—大理岩；2—花岗闪长斑岩；3—矽卡岩；4—矿体；5—原生晕内带含量：As>6γ/g，Cu>500γ/g，Ag>0.6γ/g，Zn>500γ/g；6—原生晕中带含量：As3—6γ/g，Cu250—500γ/g，Ag0.3—0.6γ/g，Zn300—600γ/g；7—原生晕外带含量：As1—3γ/g，Cu90—250γ/g，Ag0.1—0.3γ/g，Zn150—300γ/g

位于矿体附近。

关于热液矿床原生晕组分分带，1975年以来苏联学者C.B.格里戈良指出根据成因机理不同的分带：轴向分带—沿矿体轴向，或者说沿矿液运移方向的元素分带；纵向分带—顺矿体走向，或者说在矿体所在平面内与轴向正交方向的分带；横向分带—在矿体侧向，或者说垂直于矿体所在平面的元素分带（图2—26）而垂直分带和水平分带只是在矿体不同产状的情况下，分别与上述三种分带的某一个接近或重合。

轴向分带和纵向分带实质上是反映矿液渗透运移过程中元素的沉淀分带，除了在分带的明显程度上有所差别外，没有根本的差别。而且在不同成分的矿床上，元素的轴向和纵向分带可以是大体相同的。而横向分带则不然，它取决于矿液中的元素含量、围岩中元素的含量以及元素的迁移能力。是一种扩散分带。在横向分带中，成矿主元素一般占据着最

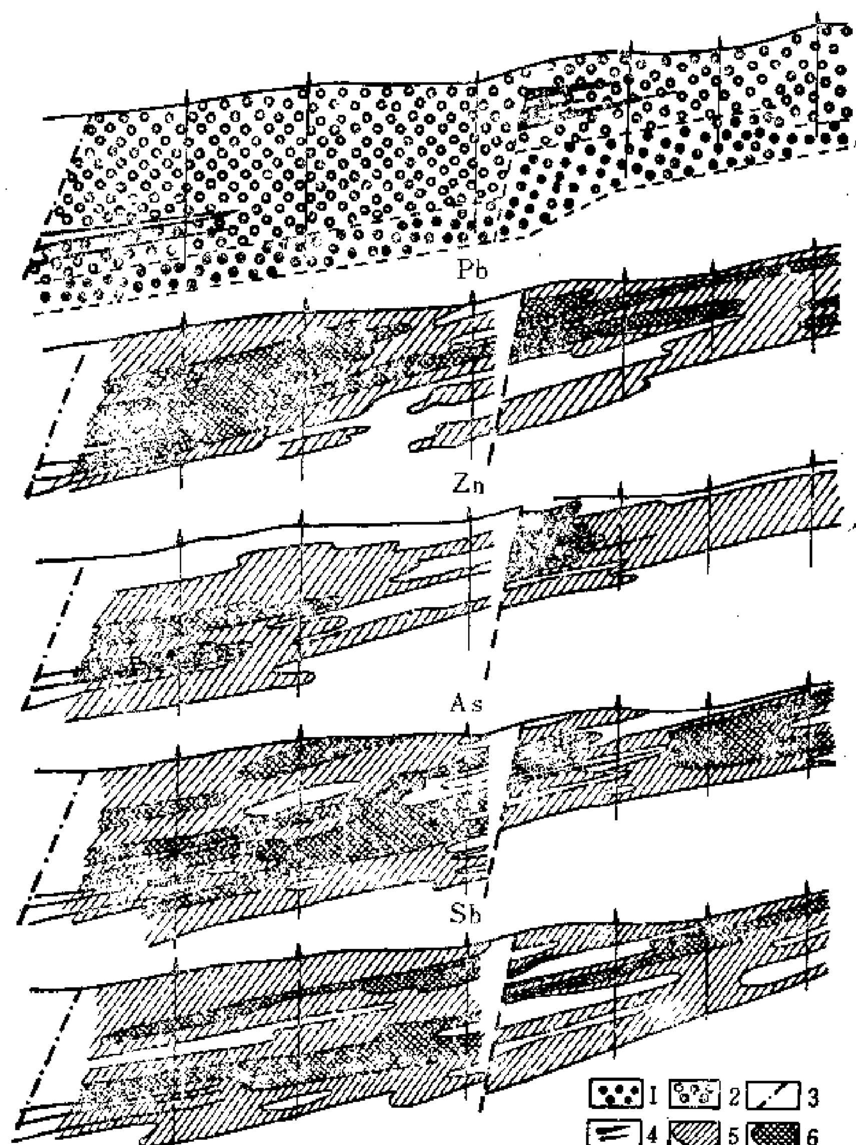


图 2—25　某矽卡岩型铜矿床原生晕剖面图

1—安山玢岩；2—砾岩；3—断层；4—矿体；5—元素含量%（Pb0.003—0.03，Zn0.01—0.1，As0.005—0.01，Sb0.01—0.1）；6—元素含量%（Pb>0.03，Zn>0.1，As0.01—0.1，Sb0.1—0.3）

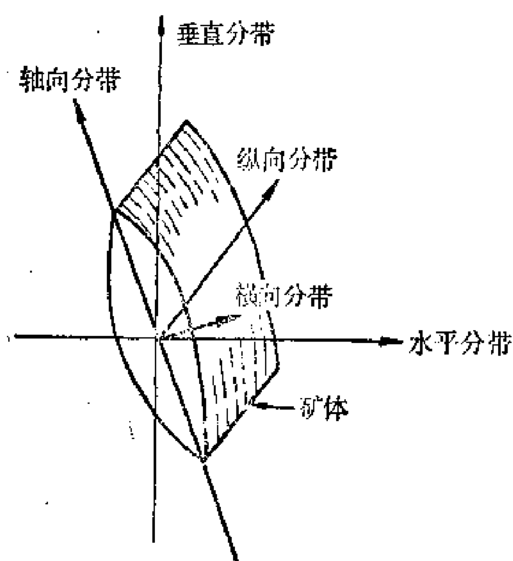


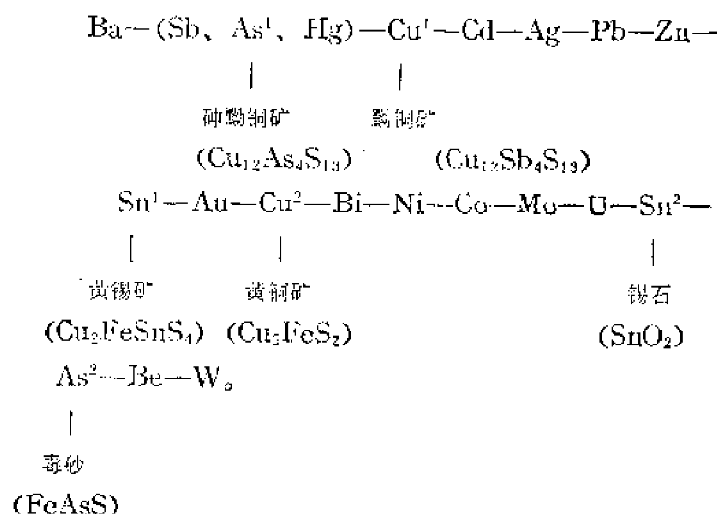
图 2—26 原生晕指示元素的三种成因分带及与垂直分带和水平分带的关系

外带的位置。在不同成分的矿床上其横向分带可以是各自独特的。

组分分带可以是成矿热液在一次活动中，元素先后析出所形成的分带。但是在自然界中往往还出现多次成矿热液活动叠加在一起，这时晕中指示元素的成分和含量呈现互相穿插、重叠，形成比较复杂的异常模式，后者被称为脉动分带，又称为多建造晕。

关于热液矿床原生晕组分分带，许多学者进行了研究，特别是苏联学者C.B.格里戈良等总结了许多热液矿床原生晕中指示元素轴向分带的规律，得出如下综合性的分带序列。

按从前缘到尾部的顺序排列：



As、Cu、Sn有两个位置，这是因为这些元素在热液矿床原生晕中赋存的矿物形式的差别所致。若As以毒砂、Cu以黄铜矿、Sn以锡石出现，在分带序列中则分别属As^2、Cu^2、Sn^2的位置；若As以砷黝铜矿，Cu以黝铜矿，Sn以黄锡矿出现，在分带序列中则分别处于As^1、Cu^1、Sn^1的位置。近来有的学者提出碘（I）在热液矿床原生晕的轴向分带序列中比Ba的迁移距离还要大。

上述分带序列不仅在同一类型热液矿床的原生晕中，而且在成分不同和形成条件不一样的热液矿床的原生晕中都有非常相似之处。这是一种沉淀分带的模式。

关于横向分带的研究：苏联学者E.M.克维亚特科夫斯基指出，横向分带在矿体的不同水平上是变化着的，在矿体最上部横向分带与轴向分带大体一致，称之为正向分带；在矿体最底部横向分带与轴向分带不一致，称之为反向分带；在矿体中部，在轴向分带中位于主成矿元素之上的元素（前缘元素）仍为正向分带，而位于其下的元素（尾部元素）则为反向分带。他还认为利用横向分带的特点可以用于：

① 判断矿化类型：在横向分带处于最外带的几个元素中就包含着盲矿体的主要矿化成分。

② 判断矿化多建造性：如果矿化主元素已知，而横向分带中在矿化主元素的外带出现其他元素（不应在外带中出现的元素），即可判断该矿化是多建造的；

③ 判断侵蚀截面水平：根据上述横向分带在矿体不同水平上的变化规律，可以判断侵蚀截面水平。

指示元素轴向分带序列确定的方法：

1. 作图法

首先绘制各个指示元素原生晕的垂直剖面图。将浓度进行分带，根据各个指示元素浓度中心在空间上的相对位置确定元素的分带序列。如图2—27、Ag在分带序列中应位于Co的前面。

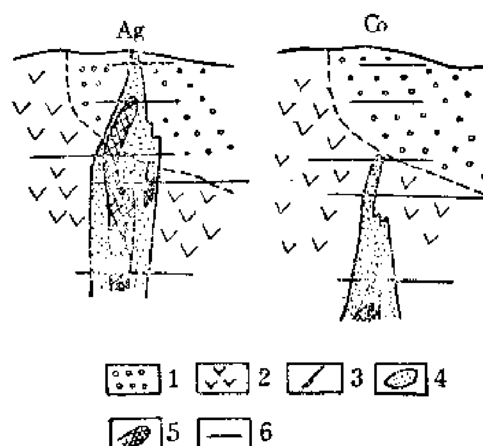


图2—27 某多金属矿床原生晕的垂直分带
1—砂岩；2—钙质页岩；3—多金属矿脉；4—元素含量：Ag 1—3倍背景值，Co 1—2倍背景值；5—元素含量：Ag>3倍背景值，Co>2倍背景值；6—取样截面

2. 计算法

下面介绍一个由C.B.格里戈良提出的，也是目前比较常用的方法。

第一步：计算各个中段各指示元素的线金属量。例如下面表2—7是按前述线金属量计算公式计算出的某多金属矿床原生晕中的线金属量的数据。

表 2—7

中段	各指示元素线金属量(m²·%)					
	Pb	As	Sb	Cu	Bi	Mo
地表	1.5	0.17	0.066	0.95	0.07	0.00077
Ⅰ中段	8.1	0.006	0.026	0.75	0.03	0.0074
Ⅱ中段	1.3	0.027	0.011	1.2	0.16	0.0018
Ⅲ中段	0.13	0.017	0.006	0.67	0.076	0.02

第二步：将上述线金属量换算成标准线金属量，其目的是将各指示元素的线金属量化为同一度量的水平上，使那些含量很少的元素，在参加计算时与高含量的元素起到同等的效用并按中段算出累加标准线金属量。

标准化的办法可用乘以标准化系数的办法。标准化系数是指各指示元素最高含量之间相差的数量级。

于是上面表2—7的数据经标准化后则得表2—8的数据。

第三步：计算分带指数，将各中段（包括地表）各元素的标准线金属量值分别除以该中段的累加标准线金属量值，即得该中段各元素的分带指数，若用公式表示，则有：

表 2—8

元素	标准化系数	中段			
		地表	Ⅰ中段	Ⅱ中段	Ⅲ中段
Pb	1	1.5	8.1	1.3	0.13
As	10	1.7	0.06	0.27	0.17
Sb	100	6.6	0.6	1.4	0.6
Cu	1	0.96	0.75	1.2	0.67
Bi	10	0.7	0.3	1.6	0.76
Mo	100	0.07	0.74	1.3	2.0
累加值		11.5	10.6	7.6	4.3

$$D_{ij}=\frac{M_{Lij(标)}}{\sum_{j=1}^{m} M_{Lij(标)}}$$

式中：

D_{ij}——第 i 中段第 j 个元素的分带指数，

$M_{Lij(标)}$——第 i 中段第 j 个元素的标准线金属量，

$\sum_{j=1}^{m} M_{Lij(标)}$——第 i 中段 j 个元素标准线金属量之和（$j=1,2,\cdots,m$）

m——元素数

（所得分带指数见表2—9。）

表 2—9

元素	中段			
	地表	Ⅰ中段	Ⅱ中段	Ⅲ中段
Pb	0.13	0.764	0.171	0.03
As	0.148	0.0056	0.036	0.04
Sb	0.574	0.056	0.181	0.139
Cu	0.084	0.071	0.158	0.156
Bi	0.061	0.028	0.211	0.177
Mo	0.0061	0.07	0.237	0.465

第四步：根据分带指数确定各指示元素在分带序列上的相应位置。将各中段分带指数值最大的元素作为该中段的代表性元素。如上表中地表分带指数值最大的元素为Sb、As，因此，以Sb、As作为地表的代表性元素。同样，Ⅰ中段代表性元素为Pb。Ⅱ中段代表性元素为Cu、Bi，Ⅲ中段代表性元素为Mo。于是该矿床原生晕指示元素的垂直分带系列(由上到下）为：(As、Sb)--Pb--(Cu、Bi)—Mo。因而该矿床原生晕中As、Sb、Pb可作为前缘晕的组分，Ca、Bi、Mo可作为尾部晕的组分。

为了更细致地确定每个元素在分带系列中的位置，对于一个中段有两个以上分带指数最大值的元素可用变异性指数及变异性指数的梯度来进一步确定元素的先后顺序。

$$变异性指数 G=\sum_{i=1}^{N}\frac{D_{max}}{D_i}$$

式中：D_{max}——某元素的分带指数最大值，

D_i——某元素在第 i 中段的分带指数值（除掉分带指数最大值所在的中段），

N——中段数。

变异性指数梯度$\Delta G=G_{(上)}-G_{(下)}$（或$G_{(下)}-G_{(上)}$）。

当两个以上元素的分带指数最大值同时位于剖面的最上中段或最下中段时，可用变异性指数值来确定它们的相对位置。

如对于上例中分带指数最大值同位于剖面最上中段的砷和锑来说，则有：

$$G_{As}=\frac{0.148}{0.0056}+\frac{0.148}{0.036}+\frac{0.148}{0.04}$$
$$=26.4+4.14+3.7=34.22$$
$$G_{Sb}=\frac{0.574}{0.056}+\frac{0.574}{0.184}+\frac{0.574}{0.139}$$
$$=10.2+3.1+4.1=17.4$$

$G_{As}>G_{Sb}$反映出砷比锑更具有向上聚积的倾向。因此在分带序列中，砷应排在锑的前面（自上而下）。如果两个以上元素的分带指数的最大值同位于剖面的最下部中段，则变异性指数大者更具有向下聚积的倾向，在分带序列中应排于最下面（自下而上）。

当两个以上元素的最大的分带指数同在中部中段时可用ΔG 的比较来确定它们在分带序列中的位置。

如对于铜和铋来说，则有：

$$G_{Cu(上)}=\frac{0.158}{0.071}+\frac{0.158}{0.084}=2.23+1.88=4.11$$

$$G_{Cu(下)}=\frac{0.158}{0.156}=1.01$$

$$\Delta G_{Cu}=G_{Cu(上)}-G_{Cu(下)}=4.11-1.01=3.1$$

$$G_{Bi(上)}=\frac{0.211}{0.028}+\frac{0.211}{0.061}=7.54+3.46=10.0$$

$$G_{Bi(下)}=\frac{0.211}{0.177}=1.19$$

$$\Delta G_{Bi}=G_{Bi(上)}-G_{Bi(下)}=10-1.19=8.81$$

在同一中段里某一元素$G_{(上)}-G_{(下)}$越大，说明该元素倾向于向下聚积，反之亦然。

上述计算结果$\Delta G_{Bi}>G_{Cu}$，说明Bi相对于Cu更趋于在下部聚积，故在分带序列中Bi应排在Cu的下面（自上而下）。

最后完整确切的分带序列为：（自上而下）

As—Sb—Pb—Cu—Bi—Mo

（三）控制因素

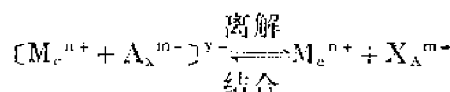
热液矿床原生晕形成和产出的控制因素首先取决于元素本身的性质，其次是元素迁移时所处的外部条件（包括物理化学条件和地质条件）。

1．元素的性质

对于热液矿床来说，元素本身的性质主要是各种指示元素所形成的络离子在热液中的稳定性的大小，它对原生晕的形成有很重要的影响。

络离子的稳定性大小取决于该络离子电离能力的强弱。络离子电离能力强弱可用电离平衡常数（$K_{不}$）来度量，$K_{不}$的计算：

络离子在热液中的电离反应，可用下列通式表示：



当电离平衡时，平衡常数为

$$K_{不}=\frac{[M_e^{n+}]\times[A^{m-}]^x}{[(M_e^{n+}A_x^{m-})^{y-}]}$$

$K_{不}$越大说明该络离子电离能力愈强，这时溶液中出现的简单离子必然愈多，容易通过化学反应形成难溶化合物立即沉淀。因此，$K_{不}$越大，该络离子越不稳定，迁移能力越弱、反之，该络离子越稳定，迁移能力越强。$K_{不}$可作为络离子不稳定性大小的度量，因而被称为络离子不稳定常数。

由于不同元素络离子不稳定常数不同，迁移能力不同，导致不同元素迁移的距离和沉淀的先后不同，结果造成元素的分离和空间上的分带。

苏联学者H. Г. 古林用实验方法研究了Mn、Co、Ni、Zn、Fe、Pb、Cu、Ag、Au、Hg在富硫和含氧的溶液中的搬运形式。它们可能是硫代硫酸盐络离子$[M_e(S_2O_3)_m]^{n-}$形式搬运。从实验中确定了它们的不稳定常数值（T＝25℃），于是得到如下关系：

Mn、Co、Ni、Zn、Fe、Pb、Cu、Ag、Au、Hg

大	$K_{不}$	小
小	元素活动性	大
近	迁移距离	远
早	析出时间	晚

这种顺序与热液矿床原生晕的轴向分带规律大致吻合。

2．成矿热液的性质

成矿热液的性质指温度、压力、浓度、pH、Eh以及挥发组分的多少等。

成矿热液的温度影响化学反应的速度。在高温条件下，化学反应速度快，参加化学反应的元素析出较快。高温能加快扩散速度，容易使浓度迅速取得平衡。因此在其它条件相同时，高温矿床的原生晕范围小，强度高，晕内元素分布较均匀。反之，低温矿床，反应速度慢，形成的晕范围大，强度低，晕内元素含量分布不均匀。例如、广东某高温石英脉型黑钨矿，W、Sn异常仅10—20m，异常范围最大的Ag、As异常延伸仅20—40m。而陕西某低温热液汞矿Hg、Sb、Pb、As原生晕延伸可达100—400m。

压力影响成矿热液的渗透迁移，压力差越大，越有利于元素的渗透迁移。在地壳内部压力的总趋势是下大上小，故原生晕在矿体上方和矿体上盘更发育些。

成矿热液组分的浓度越高则与围岩的浓度差越大，扩散迁移作用越强，该组分的原生晕强度也较高，范围也较大。

成矿热液的pH，Eh值以及温度压力影响络合物的稳定性，从而控制了元素迁移或沉淀。

成矿热液含挥发组分（如H_2S、CO_2、F、Cl、B等）的多少既能改变元素的迁移形式，又能影响成矿热液的流动性，若成矿热液中含挥发组分多，则金属元素容易呈络合物形式进行迁移，以及增加成矿热液的流动性。故形成原生晕范围也较大。反之则较窄。

3．构造因素

构造指断层、裂隙、破碎带、接触带、节理、片理和层理等。

这些构造是热液运移的通道，也是元素沉淀的场所，它控制晕的形态、产状和发育深度，例如：发育于致密岩石中的相互平行而且分隔较远的断裂构造，成矿热液沿断裂构造运移过程中，由于沿断裂的侧方渗透受限制，于是形成孤立的狭长线状的原生晕（图2—28a）。如果含矿断裂构造是一组互相平行且距离较近。则形成窄带状或宽带状的原生晕（图2—28b），如果断裂构造是相互交叉的，由于成矿热液在断裂中可沿各个方向渗透扩散，形成等轴状原生晕等等。

在地壳深部压力大岩石中裂隙少，浅部压力小岩石中裂隙多且分枝张开，因此一般原生晕下部狭小，上部宽阔。

构造还影响元素的分配。由于在断层裂隙构造中成矿热液的渗透易于进行，因此成矿有关元素在断层和裂隙充填物中的含量要高一些。且元素组分复杂一些。而断裂两旁围岩中元素含量较低一些，组分较简单一些。如辽宁某铅锌矿同一测点上取自岩石裂隙中细粒物质分析Pb、Zn，比岩石样品中含量高2—5倍。所得晕的连续性也好。

4．围岩的性质

围岩的性质主要指围岩的化学活泼性和渗透性。化学活泼性指围岩与成矿热液起化学

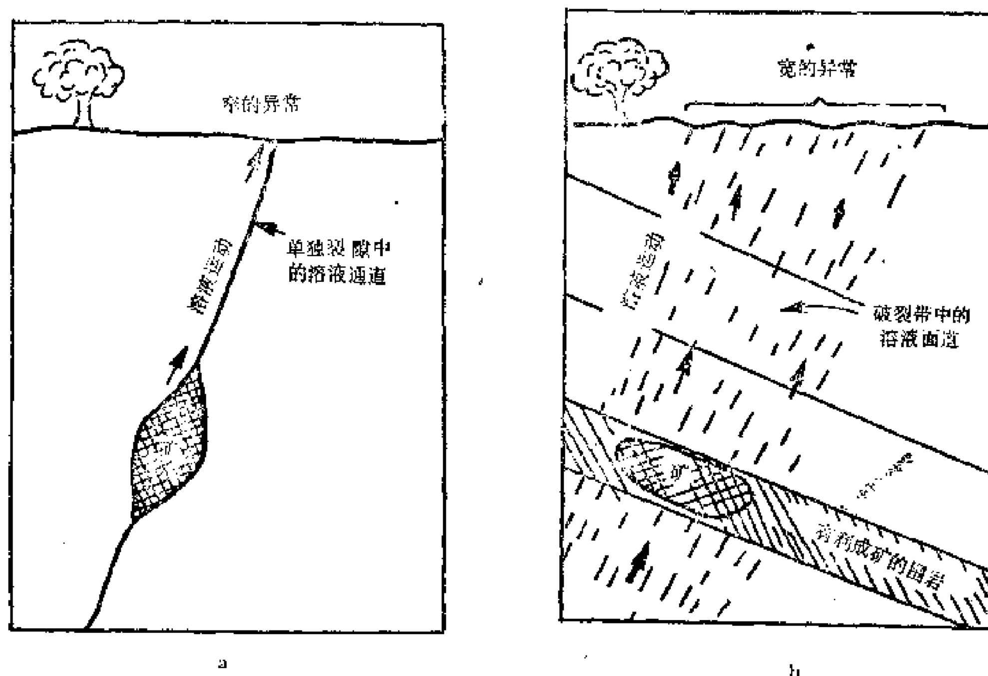


图 2—28　断裂构造与晕的形态的关系

反应的能力。渗透性指围岩渗透成矿热液的能力。

围岩的化学活泼性越大，越容易和成矿热液中的组分发生化学反应（如交换、吸附、类质同像替换以及改变成矿溶液的物理化学条件等），使一些组分沉淀出来，形成原生晕的范围较窄。反之，形成原生晕的范围较宽。如图2—29所示大理岩化学活泼性比片岩强，因而晕在大理岩中不发育，而在片岩中较发育。

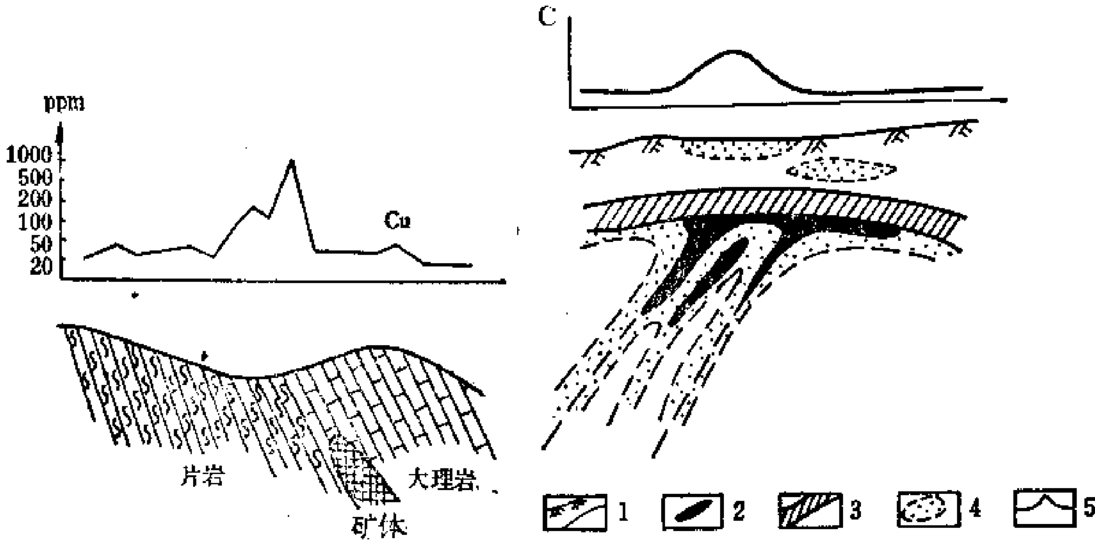


图 2—29 岩性与晕发育的关系

图 2—30 异常被封闭构造阻隔

1—浮土；2—矿体；3—页岩；4—原生晕；5—元素含量曲线

常见岩石化学活泼性从强到弱：

石灰岩—白云岩—炭质页岩—超基性岩和基性岩—粘土页岩—泥质板岩—片岩—花岗岩—石英岩。

围岩的渗透性取决于围岩的孔隙度，孔隙本身的大小以及孔隙之间的连通性。如页岩其孔隙度比较大（约4%），但因颗粒细，孔隙小而不连通，故渗透性差。如图2—30所示，当裂隙上部被页岩隔挡层阻隔形成封闭构造，矿液受阻于隔挡层之下，此时即使埋藏不深的矿体，在地表也只能观察到平缓微弱的异常。

几种主要岩石的孔隙度见表2—10。

表 2—10

岩　石	孔隙度（%）	测定数
花岗岩	1.00	50
片麻岩	1.00	2
石英岩	1.00	5
大理岩	1.00	7
喷发岩	2.00	19
石灰岩	3.00	7
泥质页岩	4.00	14
古生代砂岩	10.00	110
中新生代砂岩	20.00	683

第五节　岩石地球化学测量的适用条件和作用

岩石地球化学测量适用于基岩天然露头良好或有人工露头的地方（如有探槽、浅井、钻孔，坑道等工程揭露出基岩的地方）。

岩石地球化学测量的作用：在区测、普查阶段多用于评价岩浆岩、地层、构造的含矿性，指出找矿的远景地区；在详查、勘探、开采阶段则用于寻找盲矿体（即埋藏在基岩中从未出露到地表的矿体），以及寻找无宏观找矿标志眼睛难以识别的矿体。

从理论上讲，凡是能够形成原生晕，而这种晕又能为我们所发现的矿床，都可用这种方法去寻找。目前生产上已用于寻找的矿种有Cu、Pb、Zn、W、Sn、Mo、Sb、Hg、Au、Ag、U、V、Cr、Ni、Pt、Nb、Ta等。近年来在找富铁矿、磷矿、金刚石等方面也作了一些试验。

此外，它还可为解决某些地质问题（如岩浆岩类别、时代的划分对比和成因分析；地层的划分对比；沉积岩沉积环境的分析；变质岩原岩类别的判断；成矿前和成矿后断层的判断等）提供依据，以及验证物探异常等。

下面介绍几个实例：

一、寻找盲矿

1．研究原生晕中指示元素组合、含量特征。总结盲矿存在的标志，寻找盲矿。

如辽宁青城子铅锌矿，解放前就已开采了四十多年，地表矿大部已经勘探或采空。解放后开始系统的地质物探工作。1958年开始大量的化探工作。

矿床属裂隙交代充填型铅锌矿，该矿成矿经历了五个阶段，其中第二个成矿阶段为主要成矿阶段，铅矿体即在此阶段形成，并伴随有闪锌矿、毒砂及少量黄铜矿。其他成矿阶段均有方铅矿化、闪锌矿化、黄铜矿化。但方铅矿少而黄铜矿相对较多，并且无毒砂。反映在异常的特点是非主要成矿阶段形成Pb、Zn、Cu异常，并且Cu高、Pb低，即Cu/Pb大；而主要成矿阶段的异常特点是出现Pb、Zn、Cu、As的异常。且Pb高Cu低，即Cu/Pb小。

经统计已知和未知矿异常确定Pb＞300ppm，As＞100ppm，Cu/Pb＜0.2为矿异常的指标。运用这一指标在该区发现不少盲矿，扩大了矿山的远景。特别是该区赋存的厚层白云石大理岩，一度被外国专家划为找矿的“禁区”，尽管物探曾在其中发现过自电异常，也被解释为石墨引起，结果根据化探异常也找到了盲矿。

例如：该区赵家南沟地区出露地层为白云石大理岩，侵入岩为花岗斑岩及煌斑岩脉，成矿前断裂发育。地表作过较详细的地质工作。未见矿。为找盲矿投入地表和钻孔岩石地球化学测量工作，发现了Pb、As和Cu/Pb＜1的四个异常带。其中第Ⅰ、Ⅱ号异常符合矿异常条件，于是设计了二个钻孔，结果在ZK1708见到了3m厚的工业矿体，ZK1701也见到Pb、Zn矿化带（图2—31）。

又如该区13号勘探线上ZK1707孔，打在另一条含矿断裂带上，未见矿。研究钻孔原生晕，结果在断裂带上Pb＞400γ/g，As1400γ/g、Cu/Pb＜0.2，符合矿异常三个指标，判断与矿体有关。于是在其后100m布ZK1711孔，结果打到厚3.41m的工业矿体。Pb品位2.88%（图2—32、图2—33）。

2．深入研究原生晕中指示元素的分带规律。确定含矿地段的剥蚀程度，预测盲矿的

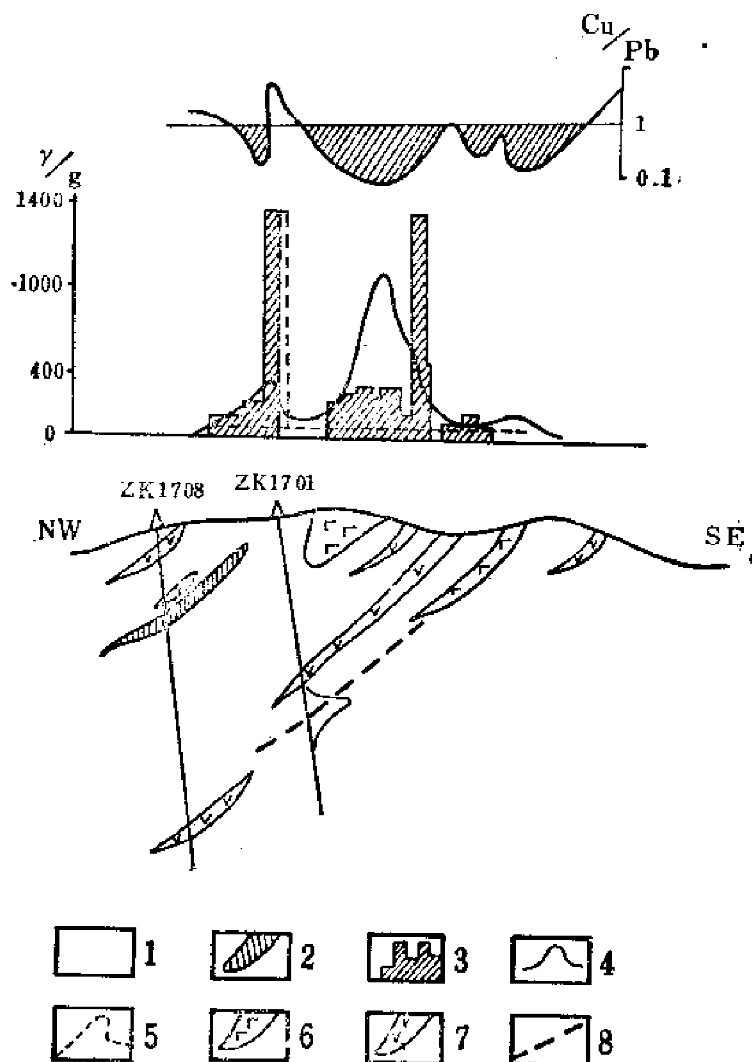


图 2—31　××沟Ⅰ、Ⅱ号异常钻孔验证结果
（据物探所，冶金地质106队）
1—厚层白云石大理岩；2—矿体；3—砷异常；4—铅异常；5—铜异常；6—花岗斑岩；7—煌斑岩脉；8—断层

位置。

如福建管查铜矿，经过古代长期开采，露头矿、浅部矿早已采完。一度认为已是"硐老山空，没有希望"的矿点。1965年用地质、物探、化探相结合进行详查工作。

经研究该矿床原生晕中指示元素，发现地表呈现明显的水平分带现象：Pb、Zn、Ag 位于外带，Cu 位于中带，Sn（As）位于内带。据此确定 Pb、Zn、Ag 是远程指示元素，Sn（As）是近程指示元素。

从地表观察，矿区南部（12线以南）可见矿化较好。北部矿化微弱（图2—34），因而有的地质工作中判断主矿体在矿区南部。但是根据岩石地球化学测量结果，矿区南部出现近程指示元素，Sn(As)的异常。物探激电异常呈尖峰状（图2—35a 图），故推测此处剥蚀程度较大，矿体埋藏浅、矿体也小；矿区北部出现远程指示元素 Pb、Zn、Ag 的异常；激电异常强度大而宽缓（图2—35 b 图）。推测该处剥蚀程度较小，深部有盲矿。

后来用钻探验证：先在南部施工，打了两个钻孔，见矿不好。转到矿区北部，在三条

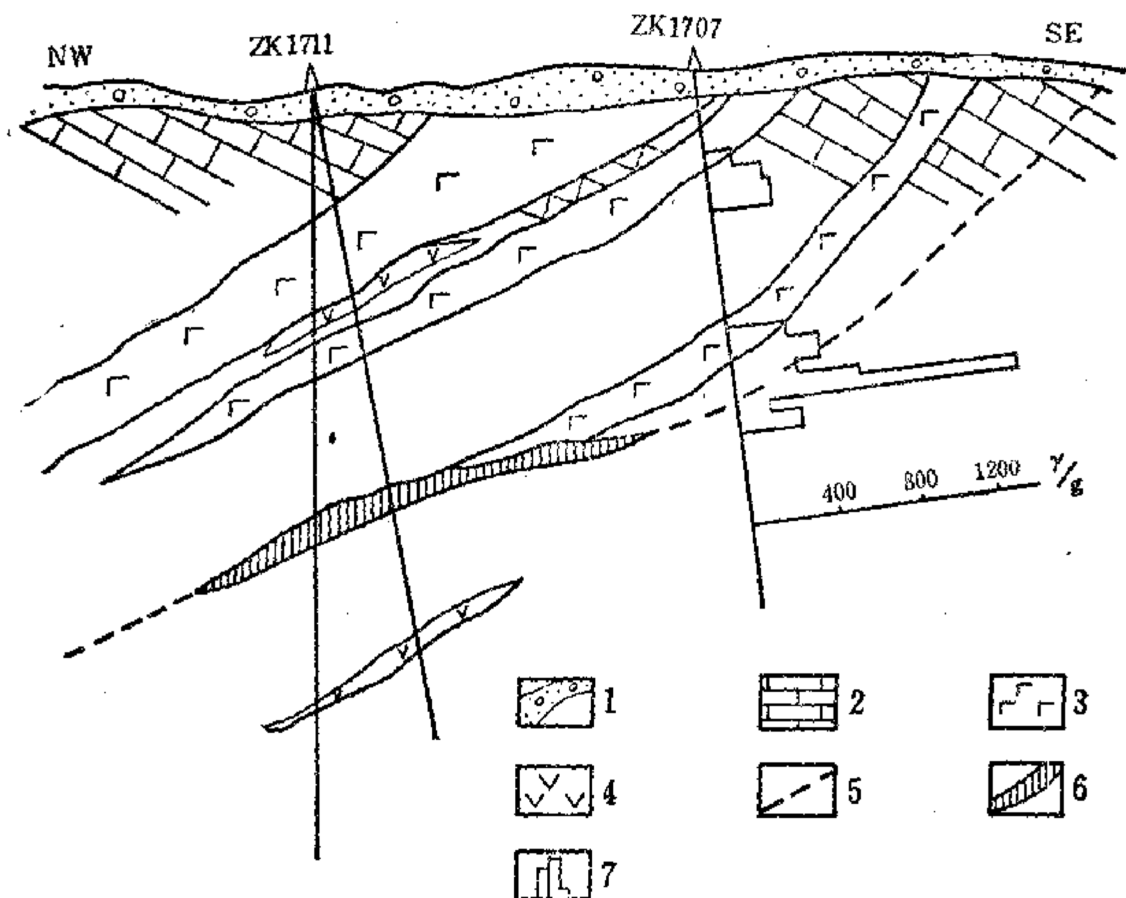


图 2—32 ××沟13分线矿异常验证结果

（据物探所、冶金地质106队）

1—浮土；2—白云石大理岩；3—花岗斑岩；4—煌斑岩；5—成矿前断裂；6—Pb Zn矿体；7—砷异常

剖面（14、20、28）接连打到盲矿，从而肯定了矿区的工业意义。

3．仔细研究同一剖面相邻工程（钻孔或坑道）之间或相邻剖面之间原生晕中指示元素的含量或线金属量及其比值。判断是前缘晕或是尾部晕的特征。可以追踪两工程间被漏掉的盲矿体。

例如苏联萨雷切库斑岩铜矿床。由于原生晕范围比较大，在普查第一阶段钻孔的网度放得比较稀，于是在一剖面上原生晕的范围内打了两个钻孔，如图2—36中的ZK_1、ZK_2，两个钻孔打过600m未见矿。但是研究钻孔原生晕发现，两个钻孔中银、铜线金属量的比值$ZK_1 > ZK_2$，ZK_1属前缘晕特征，ZK_2属尾部晕特征。于是在ZK_1和ZK_2之间加密两个钻孔，终于在200m左右深处打到产状近于水平的规模大的铜矿体。

二、评价岩浆岩、地层、断裂构造、蚀变岩的含矿性

评价岩浆岩、地层、断裂构造、蚀变岩的含矿性主要是利用含矿的与不含矿的岩浆岩、地层、断裂构造、蚀变岩的地球化学指标的差异来评价。

（一）评价岩浆岩的含矿性

岩浆岩含矿必要而充分的条件是成矿物质丰富，有分异富集的作用。因此，在岩浆岩含矿性评价中用到以下一些反映这些条件的地球化学指标：

1．岩体中主要成矿元素及其伴生元素的平均含量；

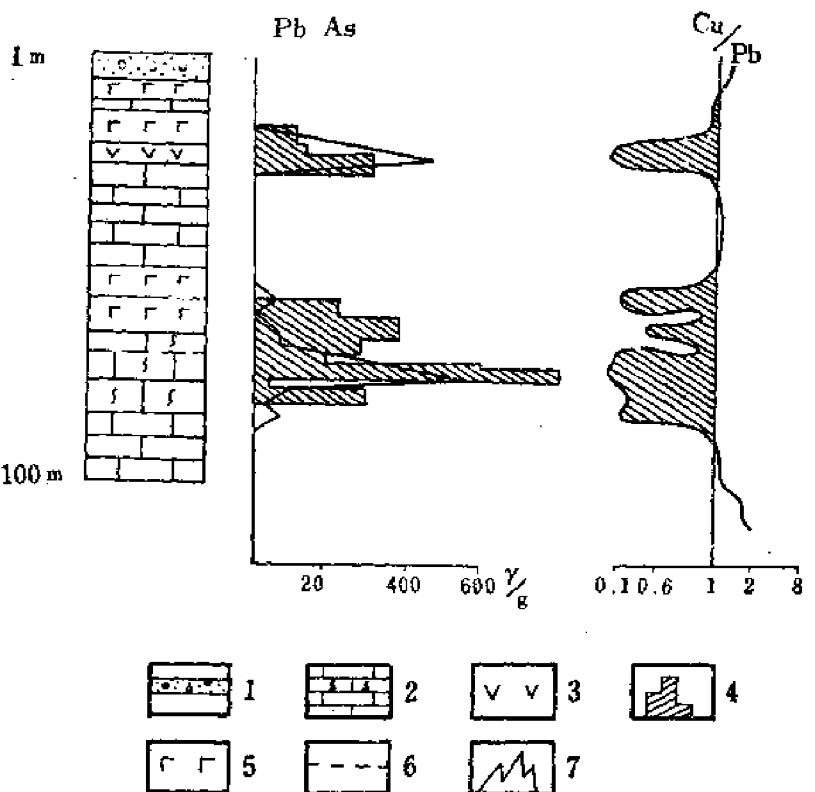


图 2—33　ZK1707孔钻孔剖面异常图

（据物探所、冶金地质106队）

1—浮土；2—硅化白云石大理岩；3—花岗斑岩；4—砷含量线；5—煌斑岩；6—成矿前断层；7—铅含量线

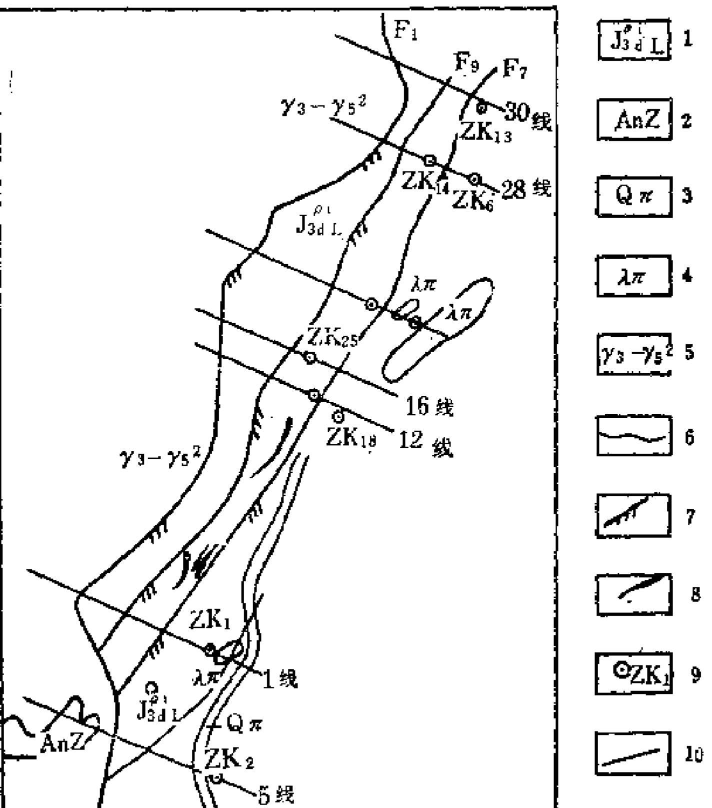


图 2—34　管查铜矿地质图

（据福建省地质局物探队）

1—流纹质晶屑凝灰熔岩；2—云母石英片岩；3—石英斑岩；4—流纹斑岩；5—白云母花岗岩；6—地质界线；7—压扭性断裂；8—地表矿体；9—见矿钻孔；10—勘探线

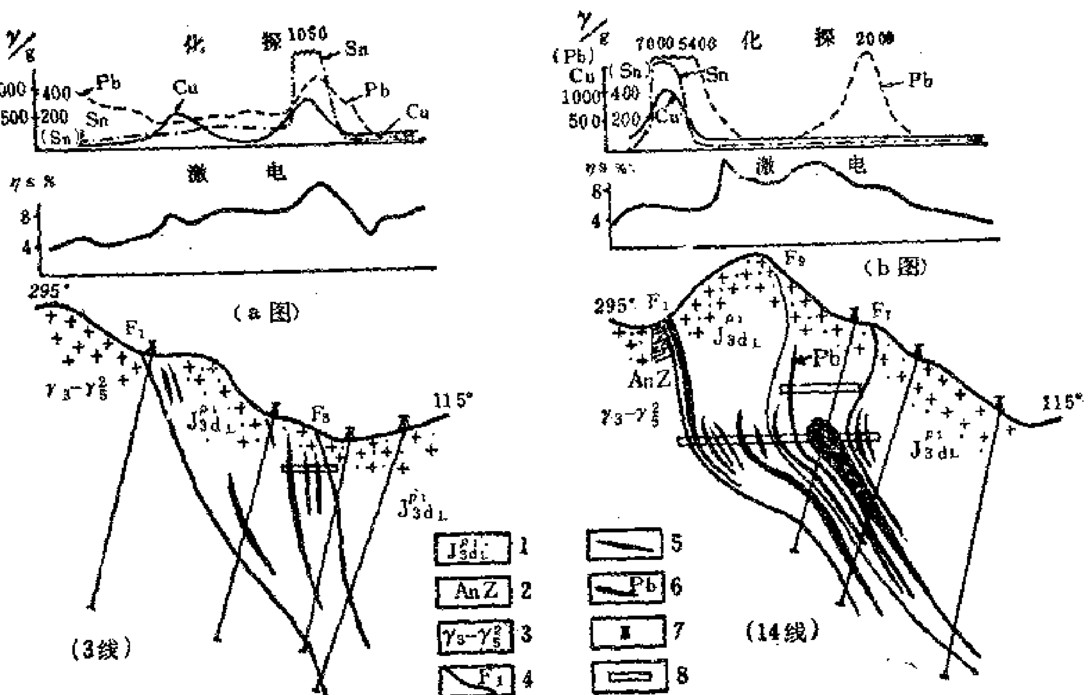


图 2—35 管查铜矿床 3 线与14线地球化学剖面对比图
（据福建省地质局物探队）
1—流纹质晶屑凝灰熔岩；2—云母石英片岩；3—白云母花岗斑岩；4—压扭性断裂及编号；5—铜矿体；6—铅锌矿体；7—钻孔；8—水平坑道

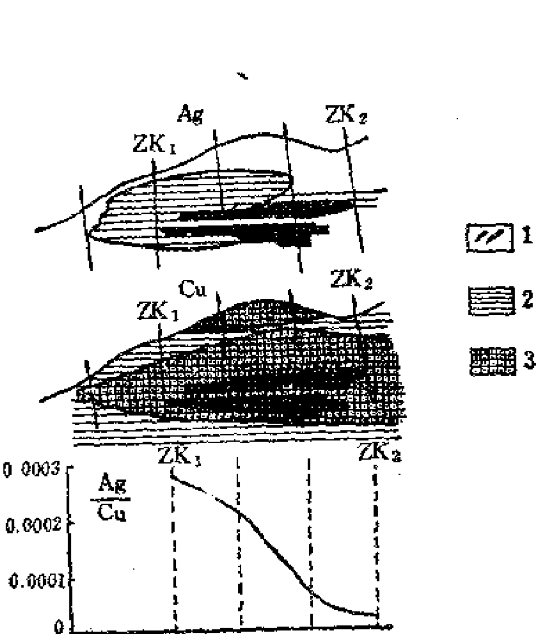


图 2—36 萨雷切库铜矿原生晕特征
1—矿体；2—含量：Ag0.3—10ppm，Cu100—1100ppm；3—含量：Ag10—70ppm；Cu1100—1600ppm

2．某些单矿物中主要成矿元素及其伴生元素的含量；

3．岩体中主要成矿元素及其伴生元素的标准离差（或方差，或变异系数）；

4．某些造岩元素的含量；

5．某些挥发组分的含量。

下面介绍一些根据经验总结出来的含矿岩体的特征。

1．含铬铁矿的超基性岩体

（1）含矿岩体Cr的平均含量比无矿岩体高、标准离差比无矿岩体大（表2—11）。

（2）含矿岩体MgO含量比无矿岩体高，MgO/FeO>6、Al、Ti、T_{Fe}、V、Sc、Co比无矿岩体低。例如河北某超基性岩体，对铬有利赋矿地段上述指标与不利赋矿地段存在明显的差异（表2—12）。

表 2—11 我国西北某些超基性岩体铬的含量特征

岩体	含矿性	样数	Cr_2O_3（%）	平均值 $\overline{X}$（%）	标准离差 σ
1	无矿	40	0.16—0.45	0.32	0.07
2	矿化	60	0.20—0.77	0.37	0.109
3	小型	62	0.08—1.85	0.54	0.312
4	中型	46	0.04—1.72	0.57	0.291
5	大型	37	0.15—1.99	0.64	0.376

表 2—12 河北某超基性岩体成分特征

元素 含矿性	MgO %	MgO/FeO	TFe %	Co %	V_2O_5 %
有利赋矿地段	>35	>7	<8	<0.01	<0.10
可能赋矿地段	35—34	7—6	8—10		
不利赋矿地段	<34	<6	>10	>0.01	>0.10

又如河北遵化某含铬超基性岩体：

MgO/FeO>6，Cr>0.34%，Al<1%，Cr/Al>0.34，TiO_2<0.06%。

2．含Cu—Ni硫化矿床的超基性岩体

（1）Cu、Ni、S含量高于无矿岩体。如加拿大的统计资料（2—13）。

表 2—13 加拿大某些超基性岩体的 S、Cu、Vi、Co含量

含矿类型	样品数	平均含量（ppm）			
		S	Cu	Ni	Co
“无矿”超基性岩	616	590	259	579	43.9
“小矿”超基性岩<5000 t	91	1770	522	842	43.5
“含矿”超基性岩>5000 t	372	5820	439	1870	83.5

（2）MgO/FeO一般为3—6，Ca、Al、Si比无矿岩体高，而Na、K则比无矿岩体低。

3．含Fe、Cu、Mo（伴生Au、Ag、Co、Ni）的中性岩浆岩体

含矿岩体Cu、Fe、Mo高于无矿岩体。例如我国长江中下游与铜有关的花岗闪长岩Cu平均含量>20ppm，不含矿花岗闪长岩Cu平均含量<20ppm，又据朱坤林统计，国内某些含铜矿岩体中铜的平均含量如下（表2—14）。

表 2—14　某些含铜岩体中铜的平均含量

分　类	含　矿　岩　体	Cu的丰度（ppm）
非斑岩型铜矿岩体	石碌含铜斜长花岗斑岩	39
	未贝卡含铜、铁矿花岗闪长岩	74
	凤凰山含铜斜长花岗岩	39
	阳新含铜花岗闪长岩	49
含斑岩型铜矿岩体	兴树沟含铜斑状花岗岩	145
	富家坞花岗闪长斑岩	132
	铜厂花岗闪长斑岩	230
	城门山花岗闪长斑岩	659
	丰山洞花岗闪长斑岩	670
	多宝山花岗闪长斑岩	327

由上表可见，含铜岩体铜的含量都比较高，此外，与斑岩铜矿有关的岩体还富含Cl。

据梁硬千统计，国内外某些含钼矿岩体中也具有较高的钼的丰度值（表2—15）。

对矽卡岩Fe、Cu矿，含矿岩体Na_2O+K_2O的含量比我国同类岩石平均含量高。据鄂东地区统计：

$Na_2O+K_2O>9$单一铁矿床；

$Na_2O+K_2O>9—8$铁铜矿，以铁为主；

$Na_2O+K_2O>7—8$铁铜矿，以铜为主；

$Na_2O+K_2O<7$以铜为主的铜钼矿床；

$Na_2O+K_2O<6—7$为铜钨矿床。

表 2—15　某些含钼矿岩体中钼的丰度

地　点	岩　体　类　别	钼的丰度（ppm）
河南母山	花岗斑岩	154
	石英斑岩	138
	似斑状花岗岩	165
	[illegible]	427
广　东	[illegible]	69
	鸡笼山似斑状花岗岩	54
	三尖花岗斑岩	441
云　南	斑岩型铜、钼成矿岩体	19
苏　联	钼矿成矿岩体	31—59

含铁岩体由中心相至边缘$\frac{Na_2O}{Na_2O+K_2O}$逐渐增高。含铜、钼岩体则相反，这说明 Fe在岩浆演化中受Na的制约，而Cu则与K的关系相对密切一些。

Al_2O_3与我国同类岩石比，含铁岩体中略高；而含铜岩体则偏低。

$Fe_2O_3+FeO+MgO$总量及MgO含量略低于我国同类岩石。

Fe_2O_3/FeO大于同类岩石，均>1，即$Fe_2O_3>FeO$，以铁为主到以铜为主的矿区，含矿岩体氧化程度有逐渐降低的趋势。

4．含矿酸性岩

含Sn花岗岩Sn平均含量高于无矿岩体，标准离差大于无矿岩体。

例如：梁硬干统计，世界重要产锡国锡矿区含矿岩体中锡的丰度如下（表2—16）。

表 2—16 某些含锡矿与不含锡矿花岗岩中锡的丰度

地点	含矿花岗岩体中锡的丰度（ppm）	不含矿花岗岩体中锡的丰度(ppm)
云南	20	10
东德（厄尔士山）	20—30	5—18
马来西亚	100--2500	10
苏联	16--30	3—5
澳大利亚	20	3

又据国外资料。含Sn 花岗岩与无矿花岗岩相比，锂和锡的平均含量略高一些，但方差却相差 9 倍到18倍以上（表2—17）。

表 2—17 某些含锡矿与不含锡矿花岗岩中锂、锡的含量特征

花岗岩类	含矿情况	Li		Sn	
		$\overline{X}$	σ^2	$\overline{X}$	σ^2
再生花岗岩类	无矿的中生代黑云母花岗岩和淡色花岗岩	47	100	4.3	0.7
	可能含矿的中生代黑云母花岗岩和淡色花岗岩	64	710	7.4	12.6
刚玉奥长淡色花岗岩	可能含矿花岗岩	74	880	9.4	54

我国华南花岗岩成矿元素（W、Sn、Be、Nb、Ta、TR）及稀有金属（Li、Rb、Cs）的平均含量明显增高。往往比该元素在酸性岩中的平均含量高出半倍，几倍、几十倍至几百倍。特别是晚期阶段的花岗岩中更集中，因此常有W、Sn、Be、Nb、Ta 的独立矿物。单矿物中（如黑云母、钾长石中）成矿元素含量明显富集。例如江西西华山花岗岩（与钨有关）的黑云母中Sn的平均含量为174ppm，Be为22.7ppm，漂塘花岗岩（与钨有关）的黑云母中Sn的平均含量为 280ppm，西华山花岗岩（与钨有关）钾长石中钨的平均含量高于岩石平均含量达一百倍。

华南花岗岩从雪峰期—加里东期—印支期—燕山期Li、Be、Nb、Ta、W、Sn的标准离差和变异系数越来越大，实际上晚期岩体对矿化有利。

华南花岗岩（与Nb, Ta矿化有关的）中Li、Be、Rb、Cs与Nb、Ta呈明显的正相关。

华南含矿花岗岩富K、Na、Si、F，贫Fe、Mg、Ca、Ti。如含锡花岗岩其SiO_2含量均>70%，有的可达75%以上，Al_2O_2>$CaO+K_2O+Na_2O$属于铝过饱和系列，富碱，K_2O+Na_2O>7%，且K_2O>Na_2O。

在岩体含矿性评价中，还可运用一些多元统计的方法，如判别分析，聚类分析。其具体运用放在第十章中讨论。

（二）评价地层的含矿性

成矿元素在某一层位富集是该地层有利成矿的重要标志。

例如：湖北兴山县某地1972年湖北物探队进行水系沉积物测量发现Ag的异常，1973年湖北省第七地质大队在此区进行详细工作，以岩石地球化学测量检查水系沉积物异常，结果发现该区震旦系灯影组第一岩性段上部有分散的Ag、V矿化；陡山沱组第四岩性段黑色页岩中有Ag、V含矿层（图2—37）。含矿层中尚伴有Mo、Ni、Cu、Pb、Zn的原生异常。经对含矿层系统进行工作，找到一个大型沉积Ag(V)矿。该矿床赋存在黑色页岩中，银呈超显微状的硫化物或银碲、银硒等的硫化物存在。钒呈钒云母及含钒水云母存在，肉眼很难认别。

（三）评价断裂的含矿性

成矿热液沿着断裂运移。在断裂本身及其近旁围岩所形成的地球化学异常，是评价断裂构造含矿性的重要标志。

例如，辽宁青城子铅锌矿区有一条一千多米长近南北向断层，过去一向认为是成矿后的不含矿断裂，无找矿意义。为了重新评价其含矿性，在断裂带上做了十几条短剖面岩石地球化学测量，获得了清晰的Pb、As异常。证明是成矿前的断裂。并在Pb1000—1500ppm、As600—1000ppm，Cu/Pb<1的地方布钻验证，在ZK1389孔中130m处见到了工业矿体（图2—38）。

（四）评价蚀变岩的含矿性

例如安徽某矽卡岩铜矿区在花岗闪长岩接触带有一系列矽卡岩露头分布，为了评价哪些矽卡岩含矿，开展了岩石地球化学测量。

首先对已知的矽卡岩铜矿石进行研究，发现矿石除含Cu外，还伴生有Ag、Au、Zn、In等，其中Au, Ag的含量随Cu的品位增高而增高，而且Au/Cu、Ag/Cu比值均在一个不大的范围内变化。通过Ag、Au赋存状态的研究，Ag、Au主要富集在黄铜矿、斑铜矿中。说明Cu与Ag、Au紧密共生。

对矽卡岩露头取样分析，该区铜的背景上限为100ppm，银为0.4ppm，金为1.0ppm。凡是含有工业矿体的矽卡岩，都具有Cu、Ag、Au的综合异常。有Cu、Ag异常而无Au异常的矽卡岩所含矿体规模不大。

在确定评价指标后，沿岩体接触带开展稀疏剖面（剖面间距200—400m）的岩石地球化学测量。结果圈出了二个找矿远景地段，进而开展大比例尺的面积性岩石地球化学测量。结合成矿地质条件的分析，对Cu、Ag、Au综合异常布置钻探验证，终于在深部发现了矽卡岩中的铜矿体。

图 2—37　湖北某地银钒矿区地层剖面示意图

（据湖北第七地质大队）

1—震旦系上统灯影组（白云岩）；2—震旦系上统陡山沱组第四岩性段（黑色页岩夹泥质白云岩、白云岩），含矿层位；3—震旦系上统陡山沱组第三岩性段（含燧石条带白云岩）；4—震旦系上统陡山沱组第二岩性段（泥质白云岩）；5—震旦系上统陡山沱组第一岩性段（中厚层状白云岩，中间夹数层磷块岩和含钾页岩）；6—前震旦系崆岭群（云母片岩）

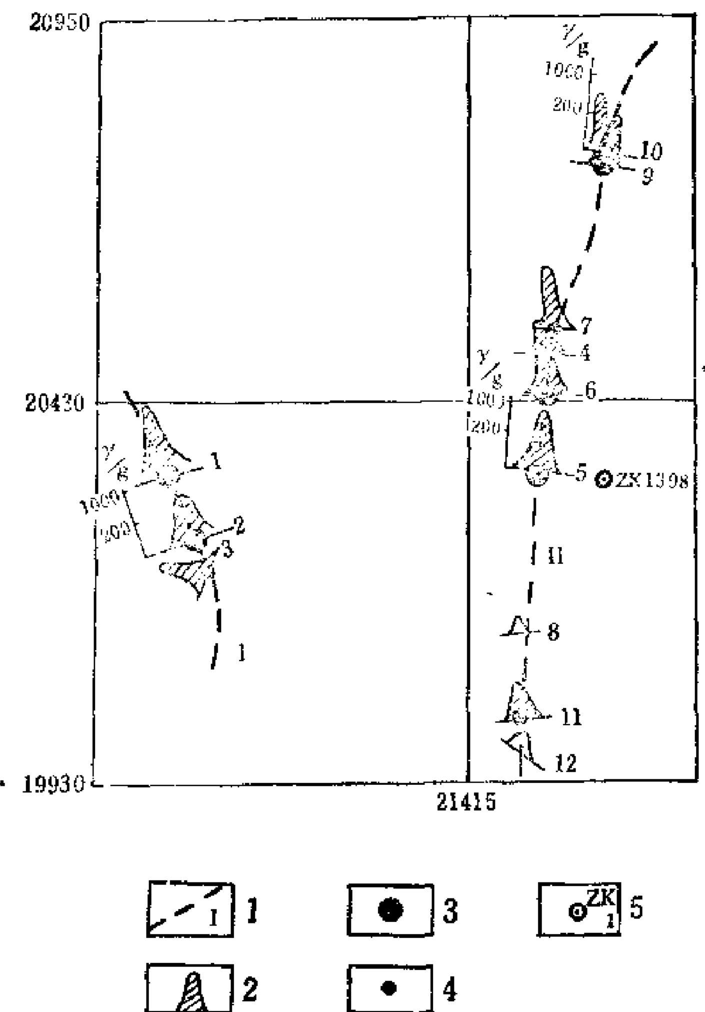


图 2—38　××沟断裂带原生晕平剖面

（据物探所、冶金地质106队）

1—断层及编号；2—砷含量曲线；3—As＞200γ/g；4—As＞100γ/g；5—见矿钻孔及编号

第三章　土壤地球化学测量

土壤地球化学测量是对土壤（主要是指残坡积物，但也包括塌积物，风成物，冰碛物等）中元素的含量进行系统的测定，研究元素在土壤中分布分配和变化的规律，以发现土壤中与矿有关的地球化学异常来找矿，以及解决某些地质问题和其它问题。

湖积物，铁帽虽不是土壤，但是目前在我国将湖积物地球化学测量，铁帽的含矿性评价也列入土壤地球化学测量中来讨论。

土壤地球化学测量主要研究对象是土壤中的地球化学异常。而土壤及土壤中的地球化学异常的形成涉及到岩石和矿石的风化作用和胶体作用。

第一节　风　化　作　用

在地球化学中根据环境的物理化学条件分为表生带和原生带。表生带是指岩石圈、水圈、大气圈和生物圈的界面部互交错重叠的带。通常是指从地表面向下，直到雨水能渗入的最深处为止。原生带是指表生带以下，直到各种深成岩和内生矿床形成的范围为止。

这两个带的物理化学环境迥然不同（表3—1）。

表 3—1　表生带与原生带的物理化学条件

表生带	温度低，变化快（有昼夜和季节的变化）	压力低变化小	富游离氧	富　水	富二氧化碳	有生物和有机质的作用
原生带	温度高、变化慢	压力高变化大	缺游离氧	贫水或含热水	贫二氧化碳	无生物和有机质的作用

在地壳深处形成的岩石和矿石进入表生带后，由于环境的物理化学条件改变便失去了原来的平衡，它们为了适应这种新的环境，建立起新的平衡，于是发生了深刻的改造，这个改造的过程就称为风化作用。这种改造过程具体表现在原来的矿石和岩石被破碎和分解，元素发生分离，一部分被水带走，一部分组成在地表条件下稳定的新矿物停留原地。

风化作用按其营力不同又可分为三种类型：物理风化，化学风化和生物风化。

一、物理风化

物理风化是使岩石和矿石崩解破碎，不伴随明显化学成分和矿物成分变化的过程。

这种风化作用的产生是由于地下深处形成的岩石和矿石进入表生带，由于外部压力减小，在内部应力作用下，形成一系列裂隙和节理。气温的周期性变化，使岩石反复地热胀冷缩，也会产生细小的裂隙。当水渗入岩石的这些裂隙遇冷冻结时，体积发生膨胀，这种膨胀对两壁所产生的压力可达 2100—3600kg/cm²。远大于一般岩浆岩及沉积岩的抗压强度（岩浆岩抗压强度一般为1200—2200kg/cm²；沉积岩为700—1000kg/cm²）。此外，裂隙中盐水溶液的结晶体积膨胀所产生的压力、生长着的植物的根系伸入岩缝把岩石撑开、

穴居动物的打洞等，都使岩石和矿石遭到进一步的破坏。

岩石和矿石遭受物理风化作用后，由整块变为碎块，由大块变为小块，由岩石碎块分解为单矿物碎屑。

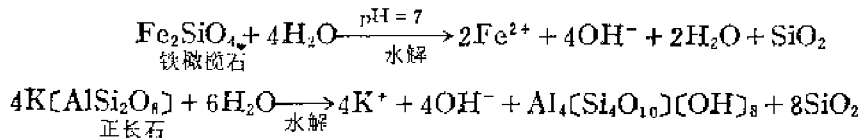
二、化学风化

化学风化是使岩石和矿石化学成分、矿物成分及结构发生根本的变化，以致完全改变了岩石和矿石原有的面貌。

化学风化的实质是在水的作用下，矿物和岩石的分解。水中溶解有CO_2、O_2 等则大大增强了对岩石和矿物的分解能力。

化学风化过程中发生的化学反应是复杂的，但对岩石和矿石分解最重要的化学反应是水解、水合、氧化还原、溶解等。

1．水解作用是水的电离产物H^+及OH^-与矿物中的离子发生交换反应，形成新矿物。如：

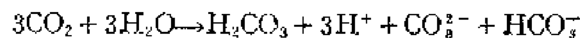


$$\underset{\text{铁橄榄石}}{Fe_2SiO_4} + 4H_2O \xrightarrow[\text{水解}]{pH=7} 2Fe^{2+} + 4OH^- + 2H_2O + SiO_2$$

$$\underset{\text{正长石}}{4K[AlSi_2O_8]} + 6H_2O \xrightarrow[\text{水解}]{} 4K^+ + 4OH^- + Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8 + 8SiO_2$$

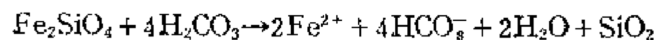
水解的结果，使原生硅酸盐和铝硅酸盐矿物阳离子被 H^+ 代换出来转入溶液，条件有利即被水带走。而铝硅酸根和硅酸根则生成各种粘土矿物和胶体SiO_2停留原地。

水中溶有CO_2 则生成碳酸，更促进硅酸盐矿物的分解。



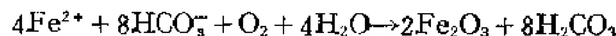
$$3CO_2 + 3H_2O \rightarrow H_2CO_3 + 3H^+ + CO_3^{2-} + HCO_3^-$$

铁镁硅酸盐矿物（橄榄石、辉石、角闪石等）中的Fe^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}在碳酸作用下生成重碳酸盐分解出来，如：



$$Fe_2SiO_4 + 4H_2CO_3 \rightarrow 2Fe^{2+} + 4HCO_3^- + 2H_2O + SiO_2$$

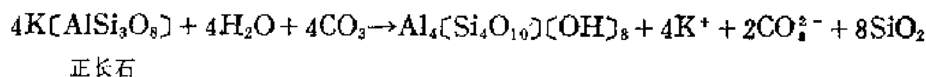
Fe^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}的重碳酸盐可被水带走。当然如果Fe^{2+}被氧化成Fe^{3+} 则生成Fe_2O_3沉淀。



$$4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8H_2CO_3$$

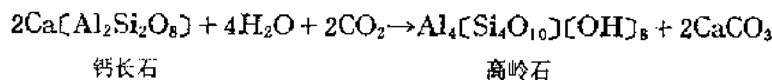
对于长石类矿物受到碳酸的作用而发生分解。

如：



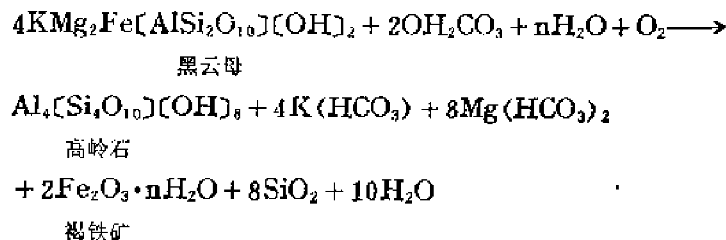
$$\underset{\text{正长石}}{4K[AlSi_3O_8]} + 4H_2O + 4CO_3 \rightarrow Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8 + 4K^+ + 2CO_3^{2-} + 8SiO_2$$

钠长石也可通过上述类似的途径而被分解。



$$\underset{\text{钙长石}}{2Ca[Al_2Si_2O_8]} + 4H_2O + 2CO_2 \rightarrow \underset{\text{高岭石}}{Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8} + 2CaCO_3$$

黑云母在碳酸溶液的作用下发生分解：

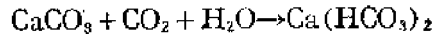


$$\underset{\text{黑云母}}{4KMg_2Fe[AlSi_3O_{10}][OH]_2} + 20H_2CO_3 + nH_2O + O_2 \longrightarrow$$

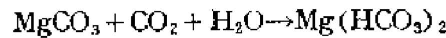
$$\underset{\text{高岭石}}{Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8} + 4K(HCO_3) + 8Mg(HCO_3)_2$$

$$+ \underset{\text{褐铁矿}}{2Fe_2O_3 \cdot nH_2O} + 8SiO_2 + 10H_2O$$

对于白云岩、石灰岩在碳酸的作用下亦发生分解。



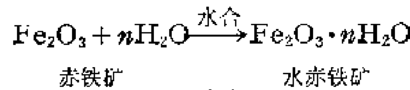
$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$



$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Mg(HCO_3)_2$$

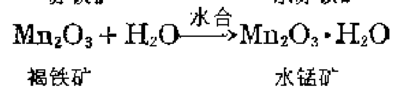
Ca、Mg的重碳酸盐被水带走，只留下其中的杂质（主要是铁锰的氢氧化物）残留原地。

2．水合作用是水分子进入矿物晶格形成新矿物。如：



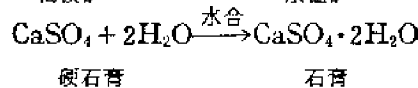
$$Fe_2O_3 + nH_2O \xrightarrow{水合} Fe_2O_3 \cdot nH_2O$$

赤铁矿　　水赤铁矿



$$Mn_2O_3 + H_2O \xrightarrow{水合} Mn_2O_3 \cdot H_2O$$

褐铁矿　　水锰矿



$$CaSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{水合} CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

硬石膏　　石膏

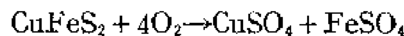
水合作用常常增大物质的体积，使质地疏松起来，抵抗机械破坏的能力减弱。

3．氧化还原作用。地表条件下基本倾向是氧化作用，氧化的结果导致许多含低价铁的硅酸盐矿物的分解。如：



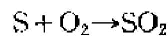
$$2Fe_2SiO_4 + O_2 + 4H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 + 2H_4SiO_4$$

对于金属硫化物最易氧化而转变成可溶性硫酸盐，使一些元素发生迁移。如：



$$CuFeS_2 + 4O_2 \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4$$

岩石中含的有机质容易氧化生成CO_2，所含的C和S亦可发生氧化生成SO_2和CO_2：



$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$



$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

SO_2与水作用可生成硫酸，CO_2与水作用可生成碳酸，可促进岩石的破坏。

地表局部地段可造成还原环境，使高价元素转为低价，而改变元素的迁移性质。如：$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$时增强迁移能力。

三、生物风化

生物风化兼有物理风化与化学风化双重作用。

植物根系的生长可扩大岩石的裂隙，穴居动物的营巢都伴随有岩石的破坏，加速物理风化。但更主要的是其化学风化作用，植物根系能分泌出有机酸，大大加强岩石的化学分解。生物生命活动过程中产生的CO_2及O_2是化学风化的强大动力。生物死亡后残骸经细菌分解产生的CO_2和腐殖质能提高水的酸度（pH值下降）等都促进了岩石的化学风化。同时腐殖质能同许多金属离子形成特殊的络合物—螯合物。某些螯合物难溶于水。其迁移能力降低，而很多螯合物易溶于水，迁移能力增强，如腐殖质与 Fe、Al、Ti、U、V形成有机络合物较易溶于中性、弱酸性和弱碱性水中，它们以螯合物进行迁移，而在缺少腐殖质的情况下，它们则形成难溶化合物沉淀。

有机质分解过程中不仅要消耗游离氧，而且还与化学上呈结合状态的氧相结合，从而造成缺氧的还原环境。某些细菌为了生活需要，而直接从自然界的有机物和无机化合物中夺取氧，同样导致还原环境的产生，影响元素的迁移。

在自然界中还存在一类铁细菌能把Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}。硫氧化细菌能把硫化物氧化成硫酸盐。另一类起还原作用的细菌又能把SO_4^{2-}还原为H_2S。溶液中的大多数金属离子与H_2S

作用，都能生成硫化物。表生带中许多金属硫化物的形成很可能都经过细菌还原形成。这些都影响元素的迁移。

上述三种风化作用不是孤立进行的，而常常是同时发生，只是所处的环境不同，各种风化作用的强度相对有所不同。如在极干旱的沙漠和气温很低的两极以及许多高山区，物理风化占主要地位；在温暖潮湿的地区（包括热带和温带）显然化学风化则占优势。

风化作用对地表岩石的破坏是非常巨大的，由于风化作用的结果原来的砂页岩可变成松散的石英和粘土矿物；石灰岩、白云岩只留下其中的杂质，主要是铁锰的氢氧化物；岩浆岩除了其中一些耐风化的矿物，如石英、白云母和一些付矿物外，作为主体的硅酸盐和铝硅酸盐矿物都变成高岭石、蒙脱石以及SiO_2，铝、铁、锰的氢氧化物等。岩石风化后的产物为土壤的形成提供了矿物质基础。

在风化作用的过程中还伴随着另一种重要的作用—胶体作用。在岩石和矿石遭受物理风化、化学风化、生物风化后可以形成大量的胶体质点（颗粒大小1—100nm，$1nm = 10^{-7}cm$），所以在岩石风化产物中胶体分布非常广泛。

胶体有带正电荷的正胶体，也有带负电荷的负胶体。在风化作用带中常见的正胶体有：$Fe(OH)_3$、$Ti(OH)_4$、$Al(OH)_3$，负胶体有：粘土、腐殖质、SiO_2、MnO_2、$Fe(OH)_3$（有时带负电荷）。

许多表生矿物的形成是通过胶体的凝聚与晶化。例如许多粘土矿物的形成就是由SiO_2、$Al(OH)_3$胶体凝聚晶化而成。尤其重要的是胶体具有很强的吸附和离子交换吸附的性能（交换吸附，如$\underbrace{T(粘土)-Ca^{2+}}_{固} + \underbrace{Cu^{2+} + SO_4^{2-}}_{溶液} \rightleftharpoons \underbrace{T-Cu^{2+}}_{固} + \underbrace{Ca^{2+} + SO_4^{2-}}_{溶液}$）。风化壳中许多微量元素由于其浓度低，难以形成次生的独立矿物，而通过胶体的吸附与离子交换吸附使其迁移或沉淀，它成为形成许多微量元素的次生异常的决定性因素之一。

第二节 土　壤

土壤一般是指覆盖在基岩上面生长着植物的疏松物。

土壤是在岩石风化产物的基础上通过成壤作用（有生物的参加，经过淋溶，沉淀等）逐渐形成的。它受气候、生物、母质、地形、时间等因素综合影响。其中生物起着主导作用。

不同气候带土壤类型各不相同。比如：我国华南亚热带地区发育红壤，砖红壤、黄壤（富Fe、Al）；东北山地，华北西部、秦岭山地发育棕色森林土（富Si、Al、Fe）；在华北，北到沈阳以北，南到长江黄河之间；东到海边，西到西安以西发育褐色土（富Ca、Mg）；沿大小兴安岭山麓，松辽平原的东北和北部的大陆性气候带发育黑土（可保持丰富的金属和非金属元素）；干旱区发育碱土（富 NaCl、Na_2SO_4）。

土壤是由矿物质、有机质和土壤溶液和土壤空气等组成。矿物质和有机质是土壤的主体。

土壤矿物质包括原生矿物（如石英、云母等）、次生矿物（如高岭石、蒙脱石以及铁、铝、锰氢氧化物等）。不同气候带的不同类型的土壤中，土壤的矿物成分不完全相同。土壤有机质包括腐殖质和非腐殖质（如蛋白质，碳水化合物、脂肪等）、土壤有机质的主体是腐殖质。

土壤在垂直剖面上具有明显的分层现象。层与层之间成分、颜色、结构都是不同的。在不同气候、生物、母质、地形和发育时间条件下，土壤分层的发育程度不同。

例如，温湿气候条件下发育的土壤分层（土壤剖面）有：

A_0层　植物残体，部分被分解。

A层　（淋溶层）

A_1亚层　为富含有机质的砂、粉砂和粘土组成。呈棕黑色，又称暗色层。

A_2亚层　由于此层粘土矿物，可溶性碱、铁铝锰氢氧化物及有机质大量被淋溶（包括微量元素）而成浅色层。主要由砂（SiO_2）组成，并含有一定量的粘土、粘性差，较松散。A_2亚层的厚度多小于30cm。

B层（淀积层）　由A层淋溶下来的Fe、Al、Mn氢氧化物及粘土质点在此层淀积，故称淀积层。B层因更富含粘土，粘性强，具粘土结构（块状、棱柱状）。由于Fe、Mn氢氧化物的存在，使土层呈黄褐色，棕褐色。至于有机质可能在A层即完全分解为CO_2与水，但也可以转至B层，使B层含少量有机质，除了下渗水将上层物质带至B层，有时下伏层位中可溶性物质靠地下水循环也可带至B层淀积。

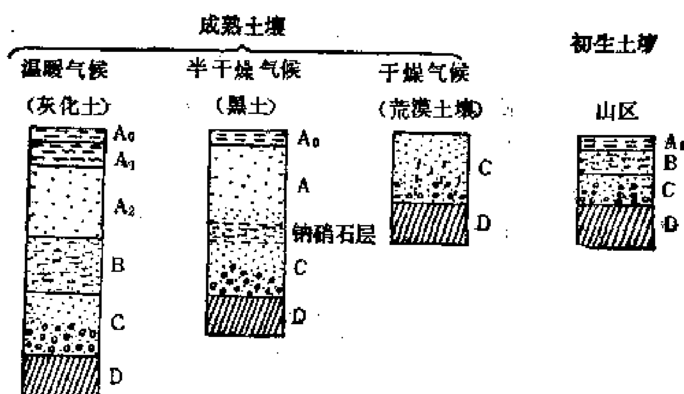


图 3—1　土壤剖面示意图

C层（母质层）　淋溶和淀积作用均不发育，含有风化程度不等的、部分被分解的岩石，C层是形成A、B层土壤的"母质"，故称母质层。在C层有机物含量最少，所含粘土也往往比B层少，并比B层颜色浅，有时尚保留原岩结构构造。

D层未风化的基岩。半干燥、干燥气候以及初生的土壤分层发育情况则不同，如图3—1所示，可能缺失某些层。

第三节　元素在土壤中的正常分布、分配

成壤以后，元素在土壤中的正常分布、分配有如下特点：

1．元素在土壤中的平均含量是不均匀的。有的多，有的少。例如Si为330.000ppm，而Hg只有0.01ppm。土壤中主要的化学成分是Si、Al、Fe、Ca、Mg、K、Na。土壤中元素的丰度见表3—2。

2．不同岩石风化的土壤中常量元素（Si、Al、Fe、Ca、Mg、K、Na）差异不大（表3—3），但微量元素的富集特点不同。如超基性岩风化形成的土壤中相对富集Ni、Cr、Co、Cu；花岗岩风化形成的土壤中相对富集W、Sn、Be、Mo、Pb、Li、Th、Te等。

3．土壤中微量元素在不同土壤层中的分配是不同的。根据实际观察有如下几种情形：

（1）从上到下含量变化不大（图3—2a）：这是在干旱或寒冷地区的山坡上，因生物及化学风化极弱，而以物理风化为主，残坡积物又不断被剥蚀所造成的特殊情形。

表 3—2 元素在土壤和地表植物中的丰度

（据A. П. 维诺格拉多夫，1962和Л. П. 马柳加，1963）

元 素	土 壤	植物（灰中）	元 素	土 壤	植物（灰中）
Li	3×10^{-3}	1.1×10^{-3}	Zn	5×10^{-3}	9×10^{-2}
Be	6×10^{-4}	2×10^{-4}	As	5×10^{-4}	3×10^{-5}
B	1×10^{-3}	4×10^{-2}	Se	1×10^{-6}	—
F	2×10^{-2}	1×10^{-3}	Be	5×10^{-4}	1.5×10^{-2}
Na	0.63	2.0	Rb	6×10^{-3}	1×10^{-2}
Mg	0.63	7.0	Sr	3×10^{-2}	3×10^{-2}
Al	7.13	1.40	Zr	3×10^{-2}	—
Si	33.0	15.0	Mo	2×10^{-4}	2×10^{-3}
P	8×10^{-2}	7.0	Ag	(1×10^{-5})	1×10^{-4}
S	8.5×10^{-2}	5.0	Cd	5×10^{-5}	1×10^{-5}
Cl	1×10^{-2}	1×10^{-2}	Sn	1×10^{-3}	5×10^{-4}
K	1.36	3.0	I	5×10^{-4}	5×10^{-3}
Ca	1.37	3.0	Cs	5×10^{-4}	$n\times10^{-4}$
Ti	0.46	0.1	Ba	5×10^{-2}	$n\times10^{-2}$
V	1×10^{-2}	6.1×10^{-3}	Au	—	1×10^{-4}
Cr	2×10^{-2}	2.5×10^{-2}	Hg	1×10^{-6}	1×10^{-7}
Mn	8.5×10^{-2}	7.5×10^{-1}	Pb	1×10^{-3}	1×10^{-3}
Fe	3.8	1.0	Ra	8×10^{-11}	2×10^{-11}
Co	1×10^{-3}	1.5×10^{-1}	Th	6×10^{-4}	—
Ni	4×10^{-3}	5×10^{-3}	U	1×10^{-4}	5×10^{-5}
Cu	2×10^{-3}	2×10^{-2}			

表 3—3 不同母岩形成的土壤各层位中的主要化学成分

母岩	层位	含量 %						
		Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na
灰岩	B	30.0	5.9	7.0	2.8	1.7	2.7	2.4
	C	24.2	6.1	5.7	12.9	3.1	1.6	1.4
	基岩	13.6	0.33	0.5	42.0	0.21	0.24	0.03
花岗岩	B	28.9	11.7	6.4	1.25	1.01	1.44	1.42
	C	29.2	11.5	5.3	0.97	1.25	1.83	1.09
	基岩	32.3	7.7	2.7	1.52	0.56	3.34	2.77

（2）越往下元素含量越高（图3—2b）：这是强烈淋失作用的结果。在沼泽土壤和热带潮湿气候条件下，在非碳酸盐母岩上的土壤中的Cu、Zn、U、Ni常见这种情形。

（3）越往下元素含量越低（图3—2c）：这是由于表层发生了残余富集或生物聚积作用。在灰岩地区的Sn、Pb（残余富集）、森林地区的Cu、Zn、Co、Mn等（生物聚集）常见这种特点。此外，在干旱地区，由于强烈的蒸发作用，亦可造成此种情形。

（4）在淀积层聚积（图3—2d）：这是淋溶作用不大，由于淀积层中Fe、Mn氢氧化物及粘土，有机质对元素的吸附作用使Cu、Ni、Zn、Co等元素聚积。

（5）有几种使元素聚积的作用同时存在；在某几个层位上出现元素的高含量（图3—2e）。

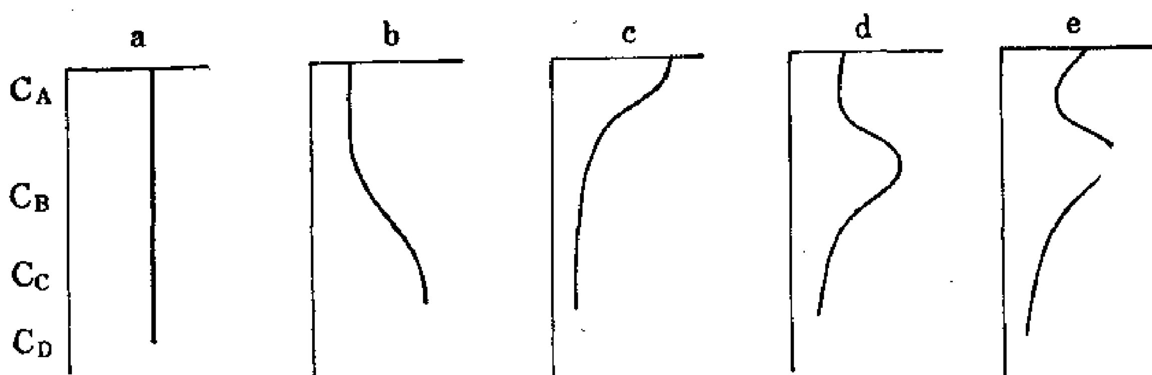


图 3—2 元素在土壤层位中的分配

4．微量元素在同一土壤层中粒度不同含量也不一致。耐风化矿物中的元素（如Cu、Sn、W、Nb、Ta，等的氧化物中的这些元素）在土壤中原生矿物碎屑形式存在，多富集在较粗的粒级中；抵抗风化能力较弱的矿物中的元素（许多金属硫化物中的元素如Cu、Zn、Ni、Co等）在土壤中常呈吸附离子形式存在，一般富集在较细的粒级中。

5．土壤中微量元素的概率分布型式多服从对数正态分布。

以上是元素在岩石风化所形成的土壤中分布分配的情形。当矿体及其原生晕在地表风化后，它所形成的土壤与岩石风化所形成的土壤在成分上存在着显著的差异，成矿有关元素含量明显会增高，即有次生晕的形成。这种次生晕是指示被土壤覆盖的矿体和盲矿体存在的一种标志。

第四节 次 生 晕

一、形成

一般的说次生晕的形成是已生成的矿体（矿化）及原生晕，在表生带与围岩一同遭受风化作用，随着矿物的破碎和分解，其中的元素发生迁移，在一定的条件下一些与成矿有关的元素可以在矿体上方或附近的土壤中聚集形成它们的含量增高的地段，即次生晕。在次生晕的形成过程中，元素迁移成晕的方式主要有下列几种：

（一）机械迁移

元素呈固相（包括原生矿物或难溶的次生矿物的碎屑）进行迁移。

矿石风化后逐渐由大块变成细小的碎屑，由于剥蚀作用地表面不断下降，风化侵蚀面也不断向下延伸，矿石的碎屑相对地由下层土壤逐渐变为上层土壤。由于风化作用总是从地表向深处进行，相对位于上层的土壤比下层遭受的风化作用更强一些，颗粒变得更细一些。又由于水、风等的作用使细小碎屑发生水平移动。越接近地表位移越大。同样围岩的碎屑亦产生上述迁移。

这样矿石碎屑由原矿体位置向外迁移，矿体附近围岩的碎屑向原矿体位置迁移。于是使得矿体上覆土壤中由于有矿体或原生晕的碎屑的存在，使某些元素的含量显著高于正常岩石所形成的土壤中的含量而形成次生分散晕。通过这种方式形成的晕叫做机械分散晕（图3—3）。

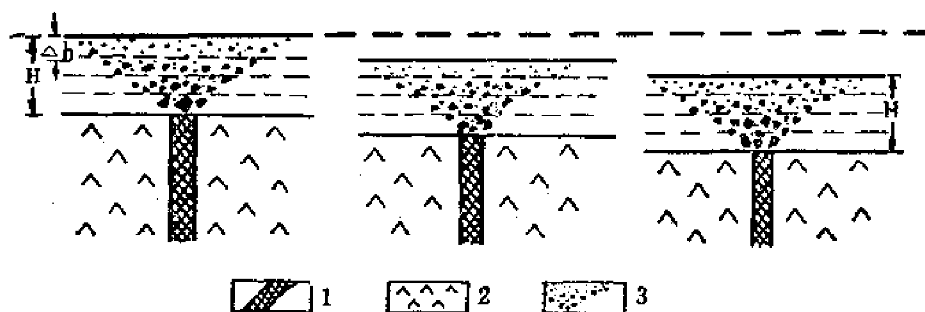


图 3—3 风化剥蚀与矿床次生晕形成关系示意图
1—矿体；2—围岩；3—矿石质点

当地面有一定坡度时，由于重力等作用，使地表疏松物向下坡滑动，越接近地面下滑的速度和距离越大，从而使晕发生位移（图3—4）。

此外由于重力、冰川、风的作用及地表水的冲刷，还可使矿石破坏后的碎屑被搬运离开矿体一定距离而形成离矿较远的次生晕（图3—5、3—6、3—7）。

（二）水成迁移

元素在水溶液中呈分子、离子、络离子或胶体等形式进行迁移。

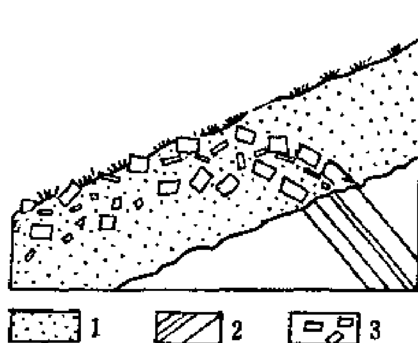


图 3—4 风化岩石碎块藉重力作用向下坡滑动
1—土壤；2—矿体；3—矿石碎屑

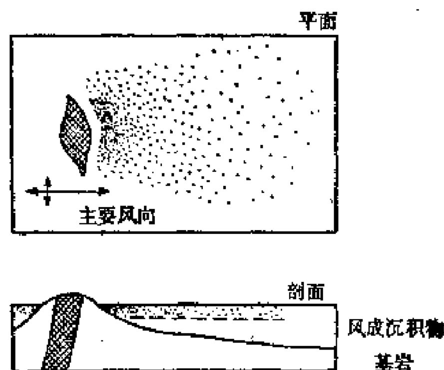


图 3—5 风力活动造成的次生晕

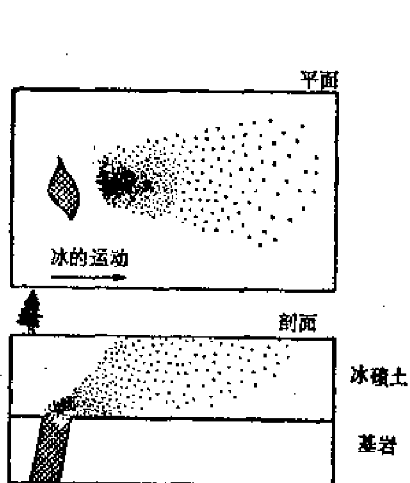


图 3—6 冰川活动造成的次生晕

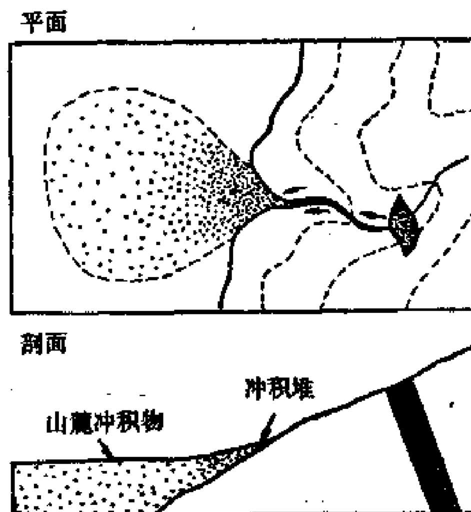


图 3—7 冲积锥及山麓冲积物中的次生晕

例如：对于金属硫化矿床来说，它们中的许多金属（如 Cu、Zn、Fe、Co、Ni等）的硫化物在表生带容易遭到氧化，生成易溶于水的硫酸盐，金属以离子状态转入地下水中。

还有些金属在表生带可形成可溶性的络离子，如 $[VO_4]^{3-}$、$[MoO_4]^{2-}$、$[CrO_4]^{2-}$、$[VO_2(CO_3)_3]^{4-}$，或与腐殖质形成可溶性有机金属络合物（如腐殖质能与Fe、Al、Ti、U、V形成可溶性的有机络合物）。

这些以离子或络离子溶于地下水中的元素，它们或由矿体向四周扩散；或由毛细作用由地下水面上升；或随地下水流动而迁移。在迁移过程中当物理化学条件（pH、Eh 等）改变，或发生化学反应生成难溶于水的化合物；或者被吸附（特别是胶体的吸附）等则使这些元素从地下水中沉淀出来而固定在土壤中。

有些元素可在水中以胶体的形式迁移，在风化带中常见的正胶体有Zr^{4+}、Ti^{4+}、Th^{4+}、Ce^{4+}、Al^{3+}、Fe^{3+}的氢氧化物。负胶体有：As、Sb、Cd、Cu、Pb的硫化物；H_2SiO_3 以及Mn^{4+}、U^{6+}、Sn^{4+} 的氢氧化物；自然元素（S、Ag、Au 等）。氢氧化铁有时带负电荷。当胶体在土壤层中发生凝聚，这些金属亦可固定在土壤中。

通过这种方式在土壤中形成的晕称为水成分散晕。苏联文献中将元素以水溶液（真溶液）迁移形成的晕称盐晕。

这种水成迁移，由于地下水的运动，易溶元素可被带到离矿体较远的地下水渗出区的土壤中或湖泊底部沉积物中形成异常（图3—8）。

（三）生物迁移

植物通过根系能从土壤中，特别是从矿体附近的土壤中吸收一些微量元素，如 Cu、Co、Ni、Pb、Zn、As、Sn、Be、Mo、Fe、Ag、Au、Mn、V、U 等而进入植物的各种器官中，当植物的枝、叶落在地面，可使一些元素聚积在A_0层中。当这些枝，叶腐烂后，所吸收的这些元素又转入地表水及地下水中，其中一部分又可被植物吸收；一部分聚积在腐殖层中；一部分随地下水下渗到土壤B层中被 Fe、Mn 氢氧化物或粘土矿物等吸附，使土壤中某些元素聚集形成分散晕，这种晕称生物成因的晕（图3—9）。

（四）自然电场迁移

G. S. 戈维特提出自然电场迁移成晕说。在表生带中金属硫化矿体和地下水接触时，由于环境的氧化还原条件不同，潜水面以上矿体处于氧化带，容易失去电子，矿体带正电，溶液带负电。潜水面以下矿体处于还原带，矿体得到电子带负电，溶液带正电，从而使潜水面上下矿体之间、矿体和地下水接触面之间，潜水面上下水体之间出现电位差，于是产生自然电场，电流方向如图3—10所示。在电场作用下土壤溶液中的阳离子按实线轨迹运动，在矿体上方将出现一个低含量带，而在四周则出现高含量带。

这种成晕机制戈维特曾用以解释加拿大某地冰碛物上的次生晕。

加拿大某铜多金属硫化矿床。矿体产在斑状变晶石英长石绿泥石片岩中，地表为冰碛层形成的土壤覆盖。矿体呈透镜体，长约137m，最大厚度约46m，延深约244m。矿石以细粒黄铁矿为主（85%），其余为ZnS、PbS、CuFeSz及砷黄铁矿，平均品位：Cu—0.3%，Pb—0.6%，Zn—3.2%。

化探样品取自B层，分析结果见图3—11。剖面上除Pb 外其余元素在矿体正上方表现为低值，而在外围出现宽阔的正异常。

Pb在矿床上方形成正异常可能是由于生成难溶的$PbSO_4$，或者$PbCO_3$、停留在矿体

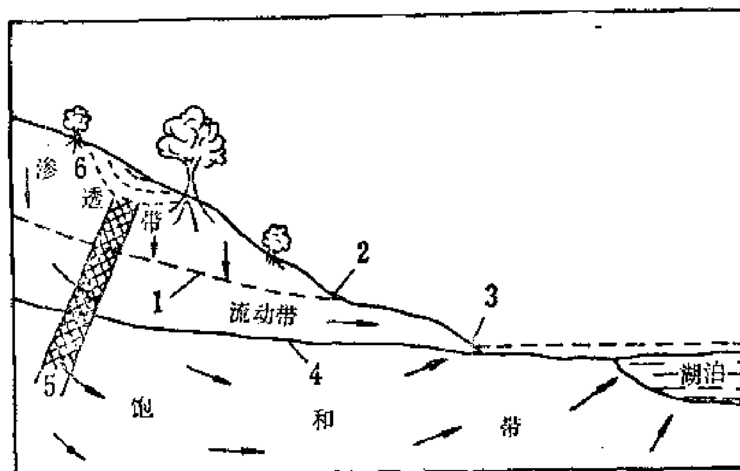


图 3—8 地下水运动示意图

1—雨季潜水面；2—雨季泉水或渗出区；3—旱季泉水或渗出区；4—旱季潜水面；5—矿体；6—次生晕

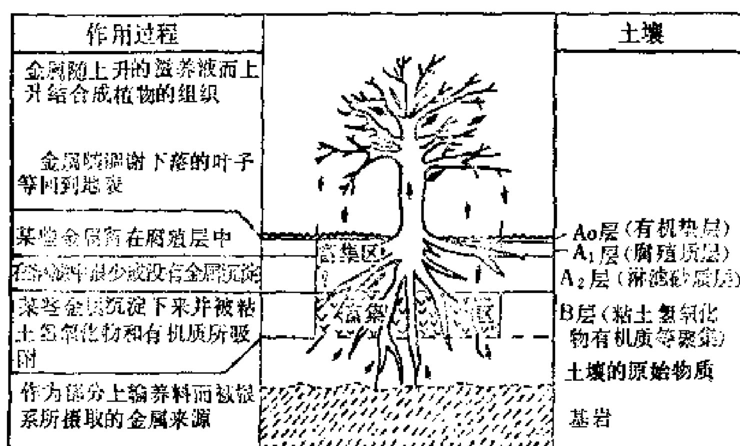


图 3—9 生物迁移成晕示意图

上方所致。

二、特征

（一）形态和规模

次生晕的形态和规模与地形、取样深度和样品粒度有关。

1．当地形较平缓时在剖面上晕的形状呈上面宽下面窄的喇叭状。其规模比矿体及原生晕大（图3—12），在平面上次生晕形态基本上反映矿体及原生晕的形态，规模也较矿体及原生晕大。

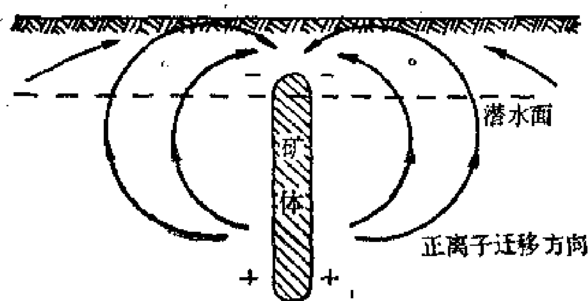


图 3—10 自然电场迁移离子的理想模型

2．当地形倾斜时，在剖面上晕的形状由于重力和水的冲刷而向下坡（或地形倾斜）方向拉长，呈舌状（图3—13），平面上晕的形状可以不同于矿体及原生晕的形态。上坡方向次生晕的边缘形态，有时可作为矿体（或矿带形态推断的依据）。

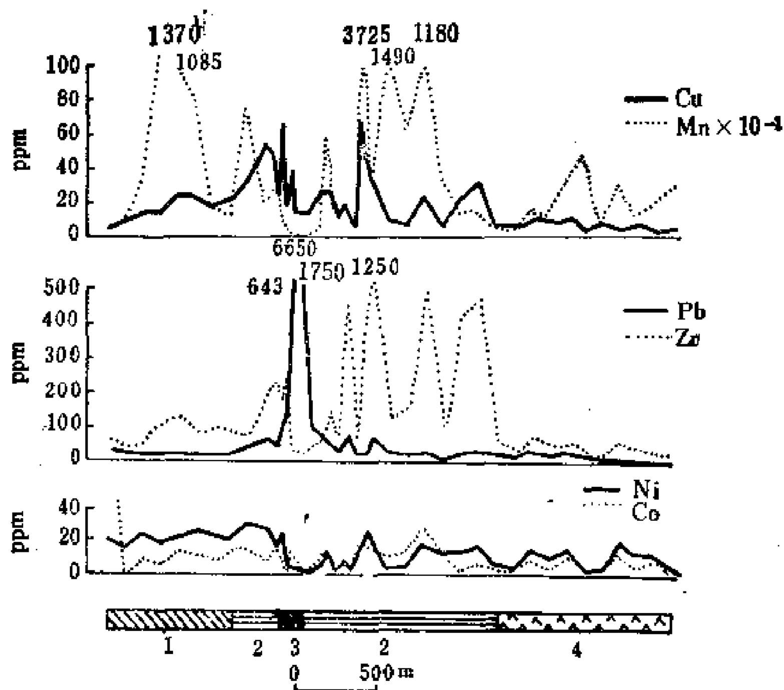


图 3—11 加拿大某地冰碛物上的次生晕

1—绿色片岩；2—斑状变晶石英长石绿泥片岩；3—矿体；4—安山岩

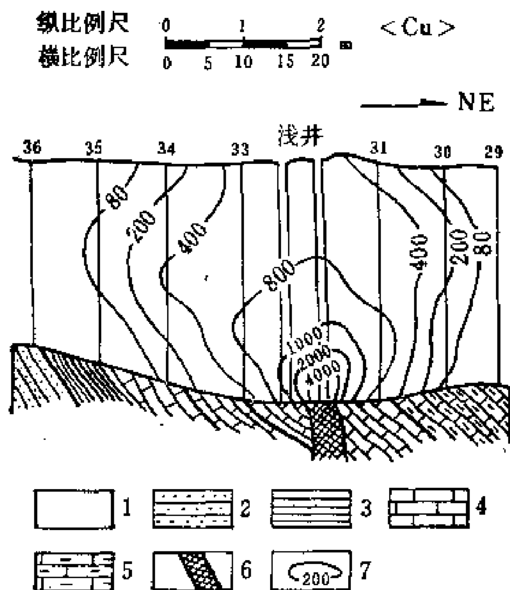


图 3—12 土壤剖面上次生晕形态

1—浮土；2—砂岩；3—页岩；4—灰岩；5—条带状灰岩；6—矿体；7—Cu含量等值线

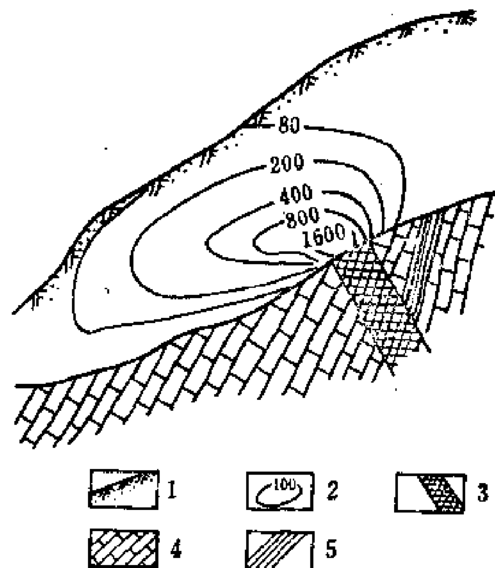


图 3—13 地形倾斜次生晕剖面图

1—残坡积层；2—Cu等值线；3—矿体；4—石灰岩；5—页岩

3．次生晕的规模随取样深度加大而减小强度随取样深度增大而增大。

4．次生晕的形态特别是规模随样品粒度不同而不同。如钨是富集在较粗颗粒中，因而样品取自粒度为1—3mm的比取自粒度为0.25—1mm所得的晕的规模要大（图3—14）。

5．次生晕均匀性较原生晕好。

（二）组分特征

1. 指示元素

次生晕的组分主要来源于矿体及其原生晕，虽然经过风化作用发生了一些变化，但是原来矿体及其原生晕中的许多组分仍可在土壤中聚集。因此，次生晕中的指示元素也常常是矿床中成矿的主要元素及其伴生元素。所以一般说来仍取决于矿种和矿石矿物成分。通常主要成矿元素往往是主要的指示元素。但是在主要成矿元素含量低，分析方法灵敏度不够时，则只好利用与主要成矿元素有成因联系的伴生元素作指示元素。如过去利用Cu、Pb、Zn、As、Ag作为找Au矿的指示元素。另外，个别矿种其主要成矿元素在风化过程中淋失严重，而伴生元素却能在土壤中聚集，这时也只好利用这样的伴生元素来作指示元素。例如：热液成矿作用中形成的黄铁矿型钴矿，矿物组成为辉钴矿（CoAsS）、硫钴矿（Co_3S_4）。及含钴毒砂(Co、Fe)AsS，它们氧化后成钴的硫酸盐，其溶解度很大，往往被水带走。而As则可以臭葱石（$FeAsO_4\cdot 2H_2O$）聚集在土壤中，可利用As作为指示元素来找钴矿床。我国某些矿床次生晕中的指示元素见表（表3—4）。

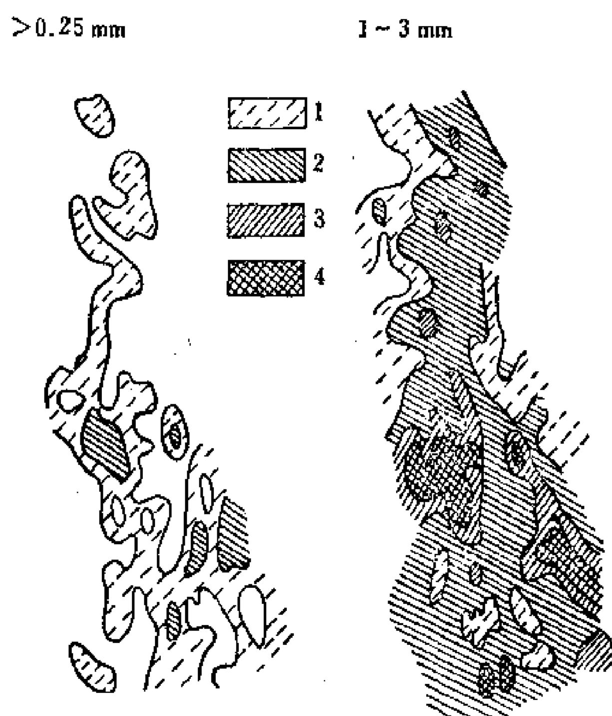


图 3—14 钨矿床W的次生晕与样品粒度关系图
1—0.005—0.01%；2—0.01—0.05%；3—0.05—0.1%；4—0.1—0.3%

表 3—4 我国某些矿床次生晕中的指示元素

矿产	产地	矿石主要矿物成分	曾用过的指示元素
Cu	甘肃某地 辽宁某地 广西某地	黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、 黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、 闪锌矿、磁黄铁矿、毒砂、黄铜矿、黄铁矿、锡石	Cu、Zn Cu、Zn Cu、Pb、Zn、Sn、As、Ag
Pb、Zn	辽宁某地	方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、毒砂、黄铜矿	Pb、Zn、As、Cu
Sb	陕西某地	辉锑矿	Sb
Cr	陕西某地	铬铁矿	Cr
Ni	吉林某地	镍黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿	Cu、Ni、Co
Co	广东某地	黄铁矿、毒砂、黄铜矿、硫钴矿、辉钴矿、闪锌矿、方铅矿、自然铋	As、Cu、Pb（Bi）
Hg	浙江某地	辰砂、自然汞、灰硒汞矿等	Hg
Au	吉林某地 浙江某地 吉林某地	黄铁矿、方铅矿、黄铜矿 黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、方铅矿 自然金、方铅矿、辉铋矿、闪锌矿、黄铜矿	Cu、Pb Au、Ag、Pb、Cu、Zn Pb、As、Bi、Zn、Cu

2. 指示元素存在形式

（1）原生矿物及其中的混入物（包括类质同像、机械混入及气液包体）。如Sn以锡石、W以黑钨矿、白钨矿，Cr以铬铁矿，Nb、Ta以铌钽矿物等原生矿物形式。

（2）次生矿物及其中次生混入物。对于金属元素来说次生矿物主要是碳酸盐、硫酸盐、砷酸盐、磷酸盐、钼酸盐、钒酸盐、氧化物和氢氧化物。另外也可能有少量次生的硅盐酸。

（3）被吸附的离子。

（4）土壤水中的自由离子。

3. 指示元素的含量

（1）次生晕中指示元素含量在不同土壤层中不完全相同。一般说来C层较高，也有B层较高（淀积作用的结果）或A_0层较高（生物聚积），或A_1层较高（生物聚积或残余富集以及强烈蒸发作用的结果）。

（2）土壤粒度不同，指示元素含量也不同。地表稳定的矿物中的元素，如Cr、W-Sn（高温石英脉型）、Nb、Ta、Th、TR、Au、Pt、Hg、Ti等相对在较粗粒土壤（1—3mm）中含量较高（图3—15）。然而如果这类矿物原来生成时就很小（如硫化物锡石矿

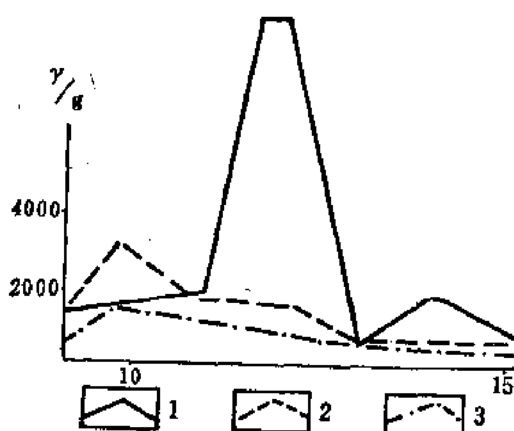


图 3—15 铬矿床Cr_2O_3含量变化曲线

1—1—3mm粒径；2—0.5—1mm粒径；3—0.25—0.5mm粒径

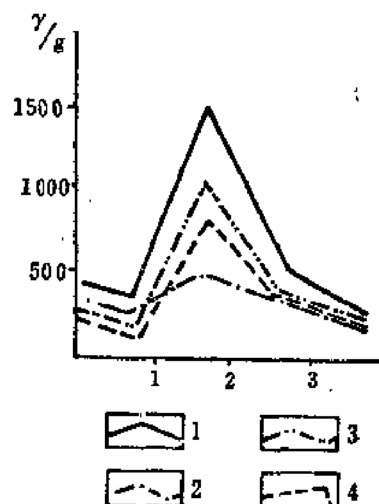


图 3—16 山东某铜矿床Cu含量变化曲线

1—<0.15mm粒径；2—0.4—0.2mm粒径；3—0.6—0.5mm粒径；4—1.2—0.6mm粒径

床中的锡石）风化后富集在土壤的细粒中，对于地表不稳定矿物中的元素以及土壤中呈吸附离子状态存在的元素（如Cu、Zn、Mo、Ni、Co、U）相对富集在细粒（<0.5mm）土壤中（图3—16）。

因此，为了更有利于发现异常，对样品要求取自元素富集的层位和粒度。

4. 组分分带性

次生晕的组分分带是指次生晕中指示元素及其组合在空间上呈现有规律分布的现象。由于矿床及原生晕的组分具有分带现象。尽管在表生带元素要发生迁移，不同元素迁移能力亦不同，但是矿床及原生晕组分分带的特征在一定程度上可反映在次生晕中。因此，在大范围内次生晕的这种分带往往和该区内矿产的分带相对应。在一个矿床内次生晕指示元

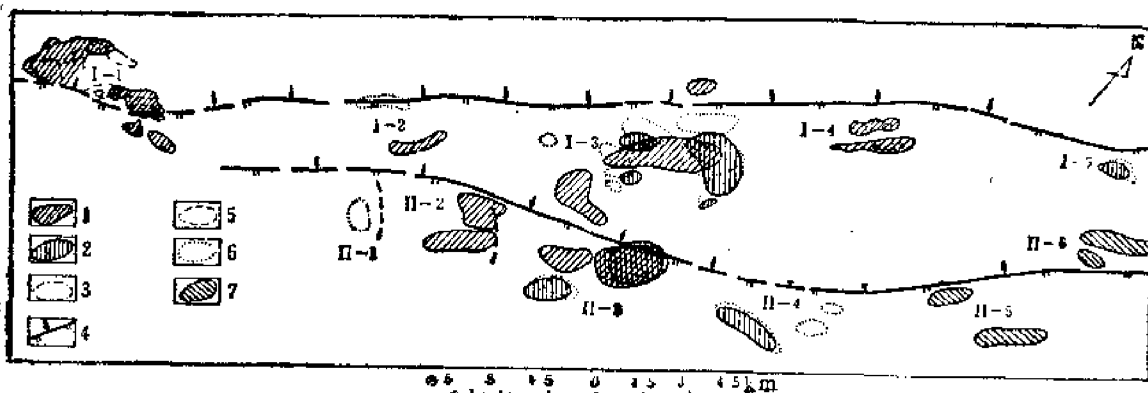
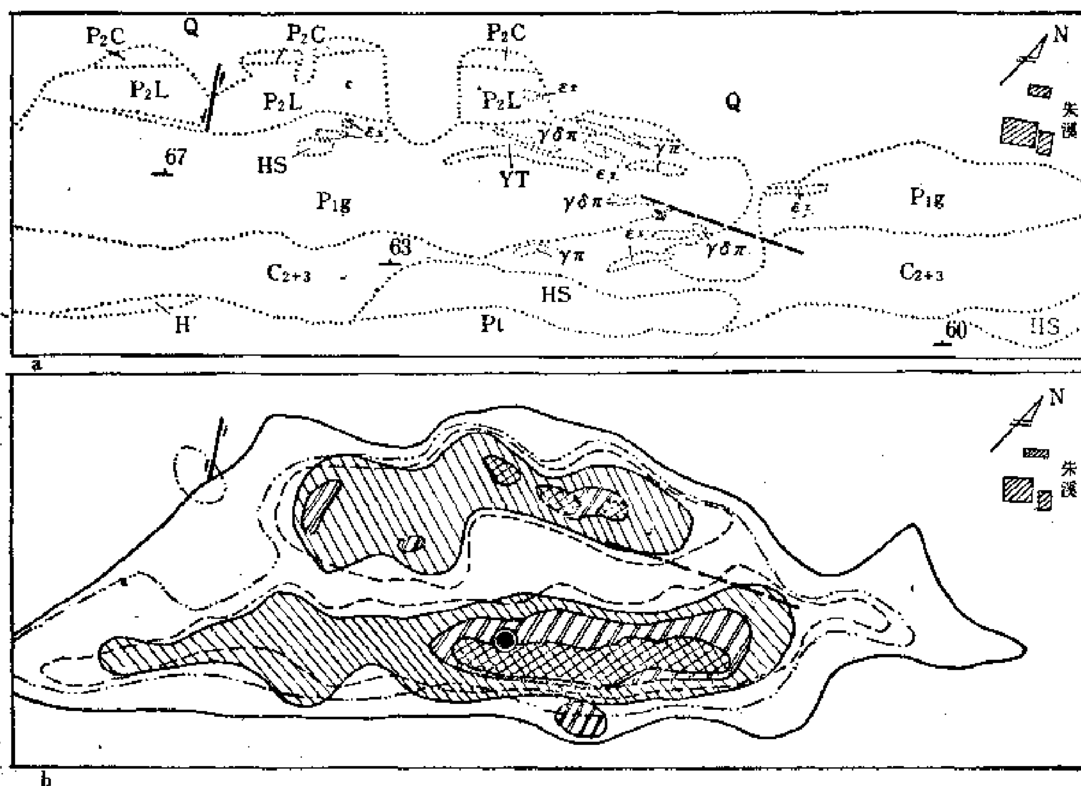


图 3—17 塔前—朱溪土壤异常分布图

(据江西省地质局、第一物探队)

1—Cu异常；2—Pb异常；3—Sn异常；4—压扭性断裂；5—Mo异常；6—Zn异常；7—Mn异常



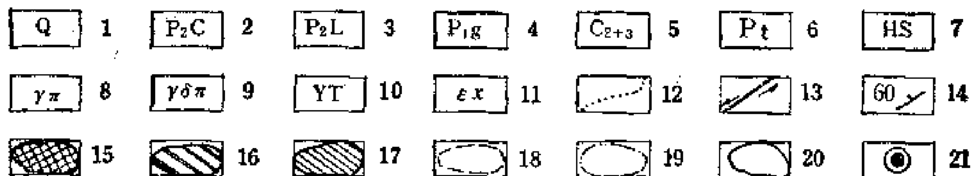


图 3—18 a. 朱溪地区地质图 b. 朱溪地区土壤异常分带图

(据江西省地质局第一物探队)

1—第四系冲积物；2—二叠系上统灰岩；3—二叠系上统砂页岩；4—二叠系下统硅质岩；5—石炭系中上统灰岩、白云岩；6—前震旦系千枚岩；7—大理岩；8—花岗斑岩；9—花岗闪长斑岩；10—透闪阳起石岩；11—煌斑岩；12—地质界线；13—平推断层；14—地层产状；15—Cu>1000ppm或Pb>800ppm或Zn>800ppmm；16—Sn>400ppmm；17—Cu>50ppm；18—Zn>100ppmm；19—Ag>0.5ppmm；20—As>100ppmm；21—验证见矿钻孔

素的分带往往和原生晕的分带有关。

例如江西朱溪地区，次生晕在区域上有明显的分带现象。从西南向东北Ⅰ号异常为Cu—Mo—W组合，该地段有细脉浸染型Cu—Mo矿化；Ⅱ—2、Ⅱ—3、Ⅰ—3、Ⅰ—4等异常，为Cu—Pb—Zn—Ag—Sn组合。该地段有热液Cu、多金属矿化；Ⅱ—5、Ⅱ—6、Ⅰ—5等异常为Pb—Zn—Mo组合。可以看出全区从西南向东北成矿温度是逐渐降低的（图3—17）。

该区单一异常也有分带性，如Cu—Pb—Zn异常，内带多为较强的Cu晕，并伴有均匀的Sn、Mo、As晕。中间带为较弱的Cu—Pb—Zn晕。外带为范围较大强度较低的Ag、As晕。这种现象与矿床的矿物分带有关（图3—18）。

（三）次生晕和矿体的空间关系

次生晕相对于矿体的空间位置主要受地形、矿体产状和土壤厚度所控制。

1．当地形平缓，矿体直立，矿体可位于次生晕内，晕内高含量中心附近即为矿体顶端在地面投影位置（图3—19a）。

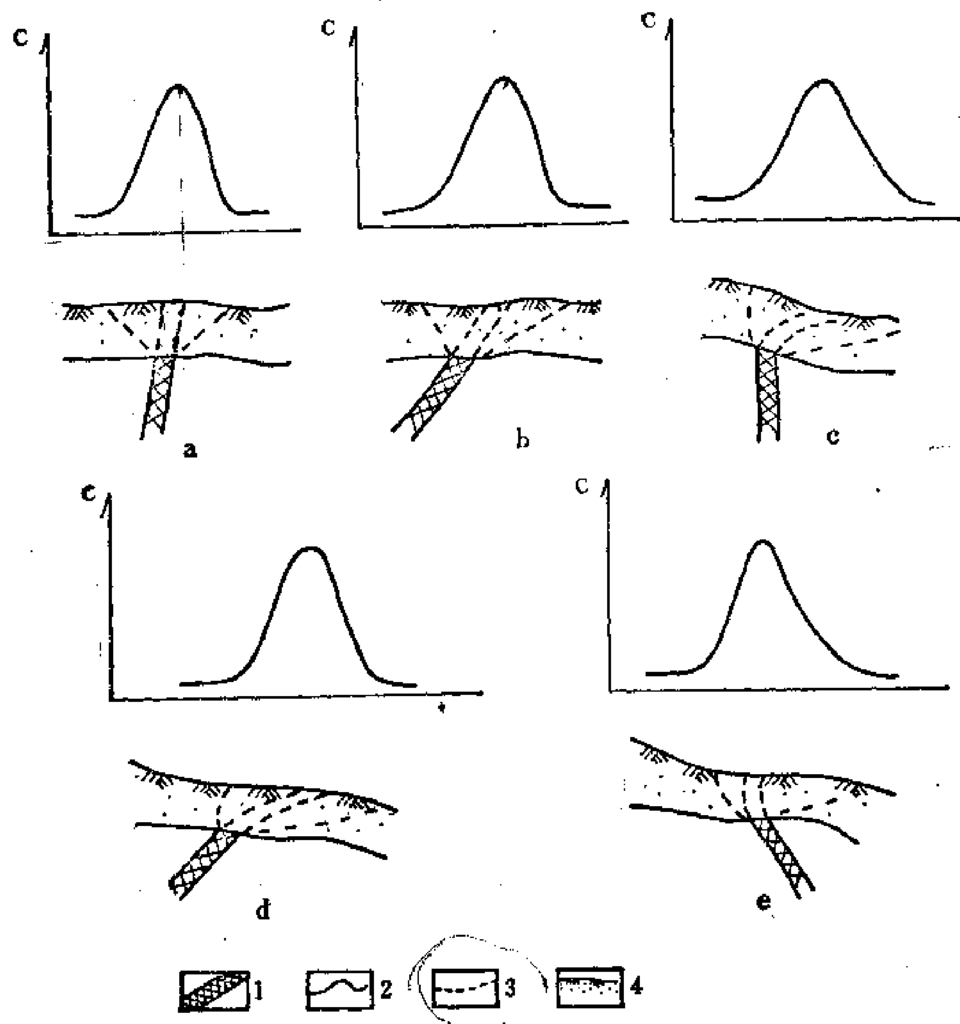


图 3—19　次生晕与矿体空间关系示意图

1—矿体；2—元素含量曲线；3—次生晕；4—残坡积层

2．当地形平缓，矿体倾斜，虽然矿体可位于次生晕的边界范围内，而晕中高含量中心不与矿体顶端在地面投影位置对应。矿体倾斜越缓，疏松层越厚，矿体距晕中高含量中心越远（图3—19b）。

3．当地表倾斜，矿体直立，晕中高含量与矿体不对应，向地形下坡移动。地形坡度越大，疏松层越厚，两者距离越远（图3—19c）。

4．当地表倾斜，矿体也倾斜，且矿体倾斜与地表倾斜相反，次生晕分布于矿体下坡方向，矿体倾斜越缓，或坡度越大，坡积物越厚，晕中高含量中心位移越远，甚至矿体完全可能产于晕外上坡方向（图3—19d）。

5．当地表倾斜，矿体也倾斜，而矿体倾斜与地表倾斜方向相同，矿体可能在次生晕高含量中心上坡方向，也可能在下坡方向（图3—19e）。

为了定量的描述上述复杂关系，苏联学者 A. П. 索洛沃夫提出了位移的概念——次生晕高含量中心到原生矿体露头在地表投影之间的水平距离，和近似的计算公式。

1．矿体倾斜引起的位移

如果基岩风化前后体积不变（图3—20）则位移：

$$S_\beta = H'\mathrm{ctg}\beta$$

但实际上，一米厚的基岩风化后可能剩下不到一米，也可能因膨胀而超过一米。所以估计时需加一个膨胀系数B，于是上式为：

$$S_\beta = BH\mathrm{ctg}\beta$$

上式表明由矿体倾斜引起的位移（S_β）与矿体倾角（β），浮土厚度（H）及基岩风化特征有关的系数（B）有关。基岩风化时缩小体积，则$B>1$，反之则$B<1$。

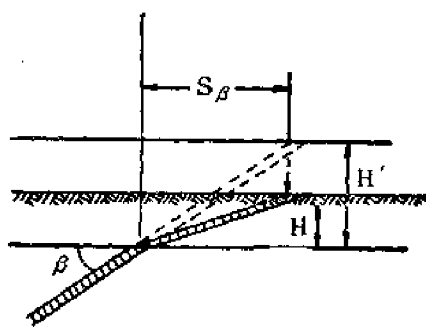


图 3—20 由矿体倾斜引起的残积异常的位移

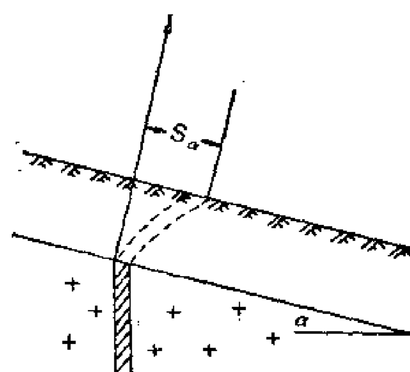


图 3—21 地形倾斜引起的位移

2．地形倾斜引起残积物向下坡滑移（图3—21）。这种滑动距离有近似公式计算：

$$S_\alpha = AH^2\mathrm{tg}\alpha$$

上式表明滑动的距离（S_α）与坡度角（α）。坡积物厚度（H）和当地风化特征有关的系数（A）有关。

3．当矿体倾斜、地形也倾斜时，则位移有以下两种情形：

（1）当矿体倾斜与地表倾斜方向相同（图3—22 a）时：

$$S_\Sigma = S_\beta - S_\alpha \text{或} S_\Sigma = S_\alpha - S_\beta$$

（2）当矿体倾斜与地表倾斜方向相反（图3—22 b）时：

$$S_{\Sigma}=S_{\beta}+S_{\alpha}$$

以上计算公式由于自然条件的复杂，计算起来也不简便，所以在实际工作中用得并不多。

据目前经验，晕的位移幅度以米为单位时，数值上大致与地形坡角（度数）相同。

三、控制因素

次生晕形成和产出的控制因素有：

（一）原生矿物的性质

主要是原生矿物抵抗风化能力的强弱，原生矿物抵抗风化的能力从强到弱一般是：氧化物＞硅酸盐＞碳酸盐和硫化物。

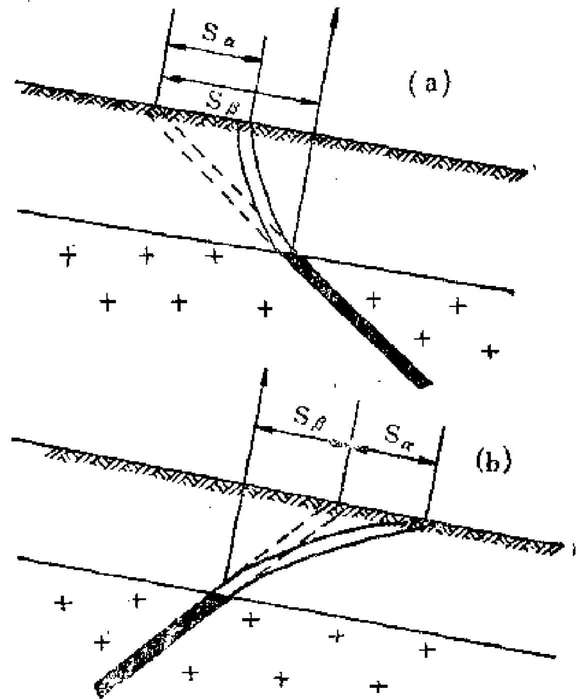


图 3—22　不同地形及矿体倾向的情况下残积晕的位移
a 一倾向与坡向一致；b 一倾向与坡向相反

通常抵抗风化能力强的矿物（如锡石、黑钨矿、白钨矿、铬铁矿、Nb—Ta 的氧化物等）多以机械迁移为主，其中的元素多富集在土壤较粗的颗粒中。而抵抗风化能力弱的矿物（如 Cu、Zn、Ni、Co 等的硫化物以及沥青铀矿等）中的元素多以水成迁移为主，它们多富集在土壤的较细的粒级中。

（二）矿体规模的大小、品位的高低

它们影响次生晕的规模和含量。矿体规模大、品位高一般形成晕的规模和强度也较大，反之亦然。

（三）介质的物理化学条件

主要是指介质的成分，pH值、E_h值。它们控制元素在水中溶解和沉淀。

大多数金属元素的离子在酸性水溶液中，溶解迁移。随着水溶液 pH 值增高，则趋于呈氢氧化物或碱式盐沉淀。例如：水溶液pH≌2时。$FeSO_4$是稳定的，pH＝2.48就发生水解，生成$Fe(OH)_3$沉淀。又如：UO_2SO_4在强酸性水中溶解，pH增高趋于中性时，水解生成铀酰氢氧化物沉淀。$[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$在中性和弱碱性水中稳定，pH 值降低络离子发生分解，UO_2^{2+}转入溶液，水解或被还原而沉淀。$Na_4[UO_2(C_nH_n\cdot COO)_n]_n$在 pH＝4.7－7 的水中稳定，在强酸、强碱性水中分解，UO_2^{2+}转入溶液，水解或被还原而沉淀。

若干金属氢氧化物自盐类稀溶液中沉淀的pH值见表3—5。

介质的E_h值影响离子的价态，而不同价态的离子的溶解度不同，特别是对变价元素的影响更显著。如Fe、Mn高价（Fe^{3+}、Mn^{4+}）易水解生成氢氧化物沉淀，低价（Fe^{2+}、Mn^{2+}）易迁移，而U、V、Mo、Cr则相反，它们高价成UO_2^{2+}离子及$(VO_4)^{3-}$、$(MoO_4)^{2-}$、$(CrO_4)^{2-}$络离子，增强了在水中的迁移，低价（V^3、U^{4+}、Mo^{4+}、Cr^{3+}）易水解生成氢氧化物沉淀或生成其它难溶化合物沉淀。

表 3—5 若干金属氢氧化物沉淀的pH值

氢氧化物	pH	氢氧化物	pH	氢氧化物	pH
$NbO_2(OH)$	0.4	$In(OH)_3$	3.7	$Cd(OH)_2$	6.71
$Tl(OH)_3$	1	$Ti(OH)_3$	4.0	$Zn(OH)_2$	6.8
$Sb(OH)_3$	1.4	$Al(OH)_3$	4.1—4.3	$Y(OH)_3$	6.8
$TiO(OH)_2$	1.4—1.6	$UO_2(OH)_2$	4.25	$Co(OH)_2$	7.2
$U(OH)_4$	1.68	$Bi(OH)_3$	4.5—5.5	$Hg(OH)_2$	7.3
$Sn(OH)_4$	2	$Sc(OH)_3$	4.9—6.1	$Ce(OH)_3$	7.4
$Zr(OH)_4$	2.05—2.47	$Cr(OH)_3$	5.1	$La(OH)3$	8.4
$Hf(OH)_4$	2.13—2.6	$Cu(OH)_2$	5.4—6.1	$Mn(OH)_2$	8.5—8.8
$Fe(OH)_3$	2.48—2.7	$Be(OH)_2$	5.7	$Ag(OH)$	9.8
$Sn(OH)_2$	2.3—3.2	$Pb(OH)_2$	6.05	$Mg(OH)_2$	10.5
$Th(OH)_4$	3.5	$Te(OH)_2$	6.49	$Ca(OH)_2$	12.47①
$Ga(OH)_3$	3.5	$Ni(OH)_2$	6.7		

①溶液中$Ca(OH)_2$浓度为0.11%

介质成分的变化也影响元素的迁移沉淀。如闪锌矿、黄铜矿在地表氧化后生成易溶于酸性水的$ZnSO_4$、$CuSO_4$、随水迁移。如遇石灰岩区，土壤和水呈碱性，并含较多的CO_3^{2-}，于是生成难溶的菱锌矿（$ZnCO_3$），孔雀石（$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$）、蓝铜矿（$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$）沉淀。对于UO_2^{2+}离子如遇（PO_4）$^{3-}$、（VO_4）$^{3-}$、（ASO_4）$^{3-}$、（MoO_4）$^{2-}$则生成难溶的铜铀云母（$Cu(UO_2)[PO_4]_2 \cdot 12H_2O$）、砷铀矿（$2(UO_2)_3[AsO_4]_2 \cdot 12H_2O$）、钒铀矿（$K_2(UO_2)_2[V_2O_3] \cdot 3H_2O$、钼铀矿（$UO_2MoO_4 \cdot H_2O$）沉淀。

根据元素不同物理化学条件下活动性的大小，安德鲁斯—琼斯（Andrews—Jones. 1968）得出表生带元素活动性对比表（表3—6）。

从表中可看出：

（1）有些元素对环境因素依赖较小，或不受明显影响。如：

① Cl、I、Br在各种环境中活动性都很高；

② Ca、Na、Mg、F、Sr、Ra在各种环境中活动性较高；

③ Si、P、K活动性都低；

④ Al、Ti、Sn、Te、W、Nb、Ta、pt、Cr、Zr、Th、TR不活动。

（2）有些元素对环境敏感：

① Mo、V、U、Se、Re在氧化及酸性条件下活动性较高，在中到碱性环境中活动性很高，在富S还原环境中又变为不活动，因为在氧化环境中，Mo、V、Se等都呈高价形成络阴子$[MoO_4]^{2-}$、$[VO_4]^{3-}$、$[SeO_4]^{2-}$，而碱性环境又有利于这些元素的氧化和形成上述络阴离子，并扩大它们的溶解度。但在还原或富S^{2-}条件下，一部分亲硫元素呈硫化物沉淀。例如Mo形成MoS_2、Se加入硫化物。U则形成难溶低价氧化物（UO_2）。

② Cu、Co、Ni、Hg、Ag、Au在氧化条件下中等活动，在酸性环境中活动性高，而在中碱性环境中活动性很低，在还原或富S^{2-}环境中活动性也很低。

③ Zn在氧化和酸性条件下活动性高，在中到碱性和还原或富S^{2-}条件下活动性很低。

④ S、B在氧化、酸性，中到碱性条件下活动性很高，在还原条件下活动性很低。

表 3—6 表生环境下元素活动性对比表

（据安德鲁斯·琼斯，1968）

相对活动性	环境条件			
	氧化的	酸性的	中到碱性的	还原的
很高	Cl、I、Br S、B	Cl、I、Br S、B	Cl、I、Br S、B Mo、V、U、Se、Re	Cl、I、Br
高	Mo、V、U、Se、Re Ca、Na、Mg、F、Sr、Ra Zn	Mo、V、U、Se、Re Ca、Na、Mg、F、Sr、Ra Zn Cu、Co、Ni、Hg、Ag、Au	Ca、Na、Mg、F、Sr、Ra	Ca、Na、Mg、F、Sr、Ra
中等	Cu、Co、Ni、Hg、Au As、Cd	As、Cd	As、Cd	
低	Si、P、K Pb、Li、Rb、Ba、Be、Bi Ge、Cs、Tl、Sb	Si、P、K Pb、Li、Rb、Ba、Be、Bi Ge、Cs、Tl、Sb Fe、Mn	Si、P、K Pb、Li、Rb、Ba、Be、Bi Ge、Cs、Tl、Sb Fe、Mn	Si、P、K Fe、Mn
很低，不活动	Fe、Mn Al、Ti、Sn、Te、W、Nb Ta、Pt、Cr、Zr、Th、T_R	Al、Ti、Sn、Te、W、Nb Ta、Pt、Cr、Zr、Th、T_R	Al、Ti、Sn、Te、W、Nb Ta、Pt、Cr、Zr、Th、T_R Zn Cu、Co、Ni、HT、Ag、Au	Al、Ti、Sn、Te、W、Nb Ta、Pt、Cr、Zr、Th、T_R S、B Mo、V、U、Se、Re Zn Cu、Co、Ni、Hg、Ag、Au As、Cd Pb、Li、Rb、Ba、Be、Bi Sb、Ge、Cs、Tl

⑤ As、Cd在氧化、酸性、中到碱性条件下活动性中等，在还原条件下活动性很低。

⑥ Fe、Mn在氧化条件下活动性很低，在酸性、中到碱性和还原条件下活动性低。

（四）胶体

在矿体风化过程中一些难溶的元素能以胶体的形式进行迁移，当胶体发生聚沉，这些元素聚集在土壤中则形成次生晕，尤其重要的是表生带中广泛发育一些负胶体。如Fe、Mn氢氧化物、腐殖质、粘土矿物能从介质中吸附许多金属阳离子。MnO_2能吸附Cu、Pb、Zn、Co……Ni、Li、Ba、U等四十余种金属的阳离子，腐殖质可吸附Cu、Ni、Co、Zn、Ag、Be、Mo、V、U、Pb等金属的阳离子；粘土矿物（高岭石，蒙脱石）尤其是蒙脱石它是Cu、Ni、Co、Ba、Zn、Pb、Au、Ag、Hg、V、U等金属的阳离子的一种很好的吸附剂。

吸附作用服从质量作用定律。水中阳离子浓度越大，被吸附作用越强。高价阳离子比之低价阳离子被吸附能力更强，亦即被吸附能力，$M^{3+}>M^{2+}>M^{+}$。在同价离子中被吸附的能力随原子量和离子半径的增加而增加，例如：

Li<Na<K<Rb<Cs。H^{+}是一例外，它的半径最小，它被吸附的能力很强。

负胶体，尤其是粘土矿物不仅从介质中吸附阳离子，而且还具有与溶液交换吸附离子的能力。各种粘土矿物和胶体交换吸附阳离子的能力不同（表3—7）。

从（表3—7中）可见高岭石的离子交换能力就远远低于蒙脱石。如果土壤中粘土矿物是高岭石，由于其交换吸附能力弱，成矿有关元素通过它只有少部分固着在土壤中，其余可继续迁移。反之，土壤中含蒙脱石为主时，则金属元素大量被吸附，形成更为明显的次生异常。对于表生带中许多微量元素，由于它们的浓度低、难以形成次生独立矿物，所以胶体吸附与离子交换吸附反应主宰着这些元素的迁移与沉淀，成为次生异常形成的决定性因素。

表 3—7 若干胶体和粘土矿物的离子交换能力

矿物名称	离子交换能力 mmol/100g①
高岭石	3—15
埃洛石	5—50
伊利石	10—40
绿泥石	10—40
蒙脱石	80—150
蛭石	100—150
有机质	150—500

① 一价阳离子的毫摩尔数

（五）生物

生物能促进矿石的物理和化学风化，促使矿石的破碎分解，元素发生迁移。尤其是化学风化作用，例如、生物残体分解产生的腐殖质能与许多元素（几乎是所有金属元素）形成螯合物，有些螯合物易溶于水，促使元素随水迁移；有些难溶于水，不随水迁移。生物作用能改变介质的pH值和Eh值（如细菌和有机质能造成还原环境，一些硫氧化细菌能使硫化物氧化成硫酸盐，铁氧化细菌能使低价铁氧化成高价铁；生物残体分解产生的CO_2和腐殖质，生长着的植物的根系分泌出的有机酸等都能降低介质的pH值）影响元素的迁移

沉淀。

植物能从土壤中吸收许多元素，它的枝叶等落到地面后又可使这些元素聚集在不同土层中（A_0、A_1、B层）成晕。因此，一些深根系植物，即使矿体被运积层覆盖。通过它们也可在运积层中形成次生晕（图3—23）。

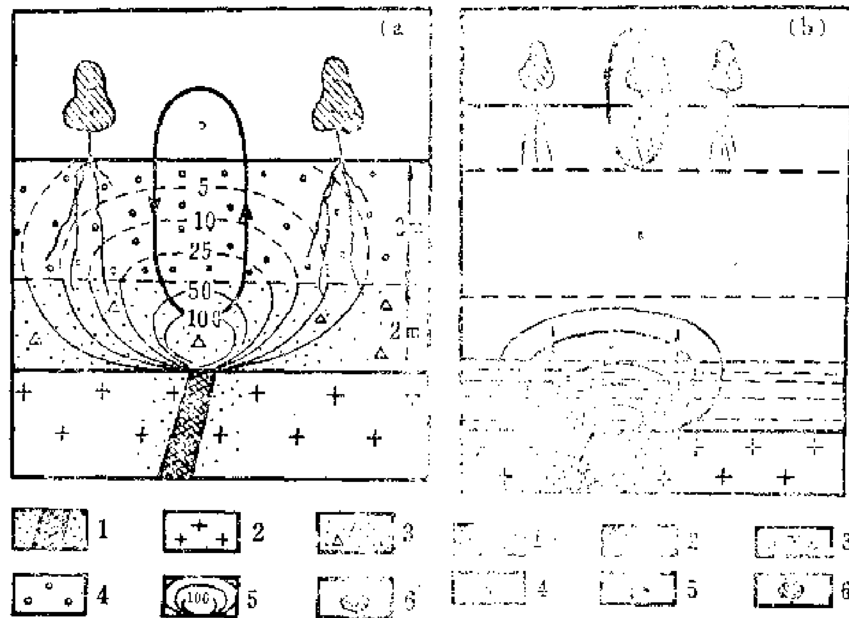


图 3—23 运积层上植物与次生晕形成图

a：1—矿体及原生晕；2—围岩；3—残积层；4—运积层；5—等含量线；6—植物

b：1—矿体及原生晕；2—等含量线；3—围岩；4—毛细管水上升范围；5—元素循环范围；6—植物

（六）气候和地形

气候主要是指雨量和温度的影响，干旱地区雨量很少，植被不发育，物理风化发育，元素以机械迁移为主。寒冷地区，高山区，温度低、化学反映速度慢，同样物理风化发育，元素以机械迁移为主，在这些地区，土壤中元素流失很少。

半干旱地区雨水较少，土壤及水pH值高，对许多元素水成迁移不利，元素带走较少，同时由于蒸发作用，地下水沿土壤毛细孔隙上升，还可将元素带至地表聚集，对土壤测量有利。例如滇南某Cu—Ni硫化矿床。该区的干旱季节由于毛细作用，使在矿体出露的地形上方机械晕已不出现，而盐晕还延续一段距离．用冷提取Ni（cx Ni）与全Ni之比，可以很好地把盐晕部分区别出来（图3—24）。毛细上升的高度与土壤性质有关，如表3—8

表 3—8

土壤性质	毛细上升高度
砂	3.5—12 cm
中砂	12—35 cm
细砂	35—120 cm
粉砂	1.2—3.5 m
砂质粘土	3.5—6.5 m
轻粘土	6.5—12.0 m

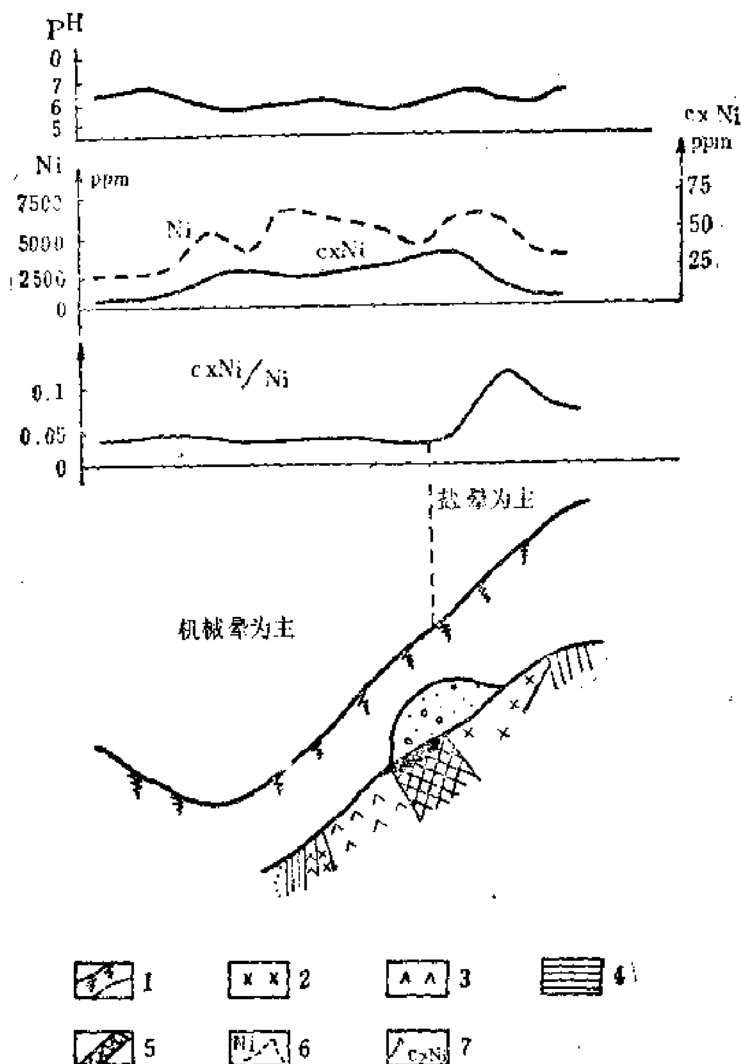


图 3—24 毛细上升造成的盐晕

（据武汉地质学院《地球化学探矿》）

1—浮土；2—辉长岩；3—橄榄岩；4—页岩；5—铜镍硫化矿体；6—镍含量曲线；7—冷提取镍含量曲线

潮湿的热带和温带，雨量充沛，植被发育，土壤中 pH 低，元素以水成迁移为主，往往地表许多元素流失贫化。

地形影响风化剥蚀速度和地表水和地下水运动方向和流速，地形平坦地区，风化剥蚀慢。元素机械迁移速度受限制。地表水及地下水流动缓慢，水成迁移的速度也缓慢，地形起伏大，水的流速增加，水成迁移加快，风化剥蚀快，也有利于机械迁移。

地形倾斜可使晕发生位移，地形还影响晕的宽窄，矿体位于地形凸起处，异常发育较宽（图3—25a）。矿体位于地形凹陷处，异常发育较窄（图3—25b）。陡峭地形容易塌方和产生滑坡，形成埋藏的分散晕或分离的异常（图3—26b. a）。

以上讨论了元素在表生带迁移形成次生晕的受控因素，这些因素除了元素本身的性质外，还受到所处地球化学环境影响。A. И. 彼利尔曼在研究地球化学环境对元素表生迁移的影响时，提出了地球化学障的概念。

地球化学障是地球化学环境发生骤然改变，而使元素活动性急剧降低，并在其中浓集

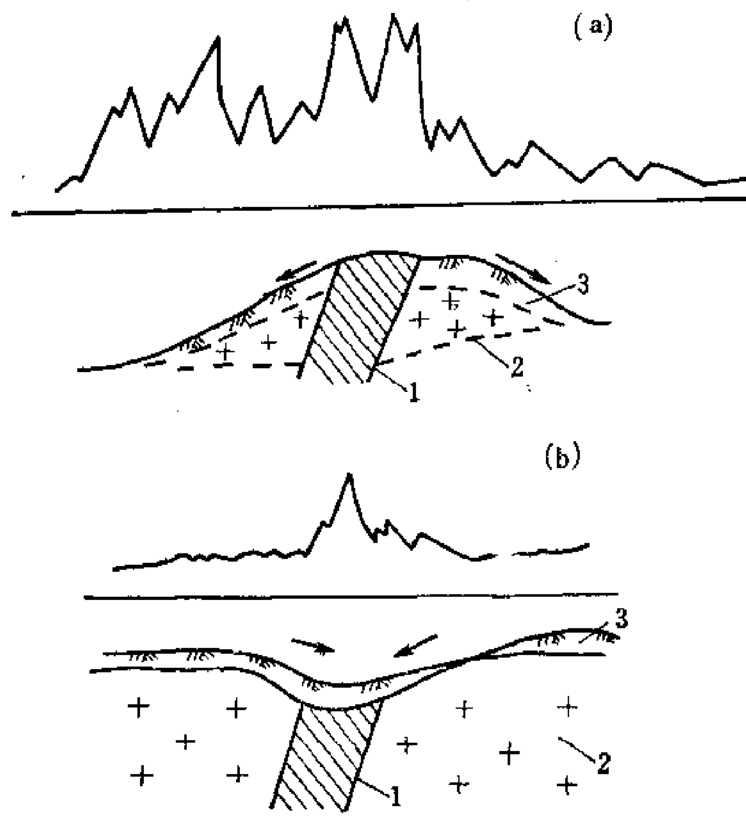


图 3—25 地形与异常宽度之间的关系

1—矿体；2—围岩；3—浮土

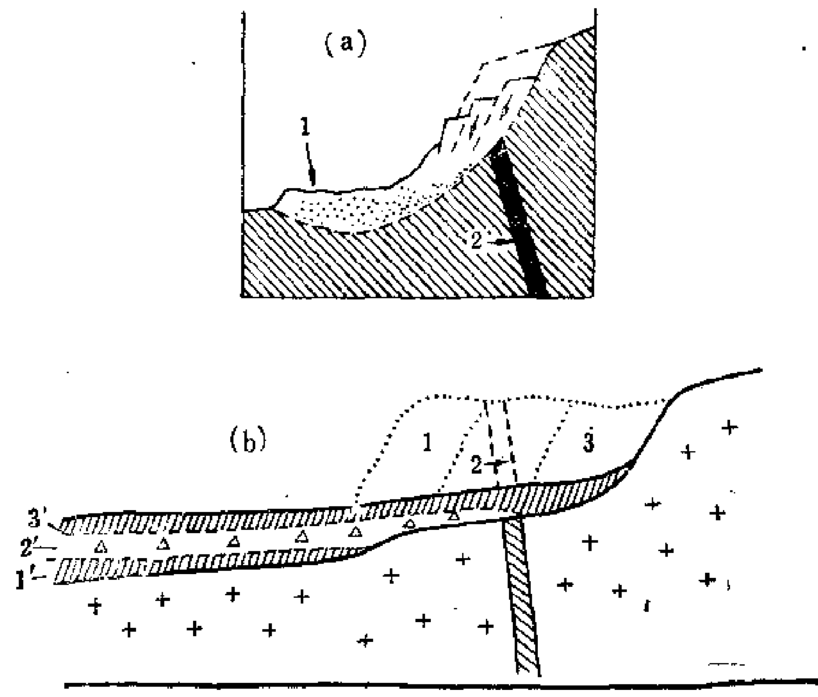


图 3—26 陡峭地形条件下形成的次生晕

a：滑坡引起的分离异常　1—分离异常；2—矿体　b：坍方形成的埋藏晕　坍方前：1、3—围岩；2—矿体　坍方后：1′、3′—坍积层；2—埋藏晕

的地段。

彼列尔曼提出了地球化学障的分类及其相应富集的元素、他提出的表生地球化学障，主要的有氧化障、还原障、硫化氢障，酸性障、碱性障、吸附障、生物障、蒸发障等（表3—9）。例如：地下水渗出地段具有氧化障特征，随地下水迁移的 Fe^{2+} 与 Mn^{2+}，在这里将被氧化为 Fe^{3+} 与 Mn^{4+}、并呈氢氧化物沉淀集中。铁和锰的氢氧化物常常呈为胶体，它们同渗出区土壤中的粘土矿物一道又组成了吸附障。结果使地下水中的金属阳离子被吸附而聚集，在这里形成水成次生分散晕等等。

掌握地球化学障的类型及其相应富集的元素的规律，就可根据工作区的地质、地球化学以及自然地理特征，判断可能形成异常的地段，及异常可能形成的原因，无疑对化探工作者是非常重要的。

表 3—9 表生作用带的地球化学障

（据A. И. 彼列尔曼，1972资料简化）

障的类型	发生富集的元素	障的特征
物理—化学障： 1. 氧化型的铁或锰障	Fe、Mn	当贫氧潜水与富氧地表水相遇时产生
2. 氧化型的硫障	S	当含硫化氢的水发生氧化时产生
3. 还原型的硫化氢障	Fe、V、Zn、Co、Cu、Pb、U、As、Cd、Hg、Ag、Se	在氧化环境和硫化氢环境的接触部位，引起大多数金属以硫化物形式沉淀
4. 还原型潜育障	U、Se、Cu?	在氧化环境和潜育环境的接触部位引起一系列成矿离子金属沉淀
5. 黄铁矿障	亲硫元素	在氧化环境变为还原环境时产生
6. 硫酸盐障	Ba、Sr、Cd	碳酸盐水或氯化物水与硫酸盐水相遇时产生
7. 碳酸盐障	Ca、Fe、Ba、Sr	氯化物水，硫酸盐水和重碳酸盐水与碳酸盐泉水相遇产生
8. 碱性障	Fe、Ca、Mg、Mn、Sr、V、Cr、Zn、Cu、Ni、Co、Pb、Cd	在酸性环境和碱性环境的接触部位产生
9. 酸性障	SiO_2、Mo、Se、U	在中性、碱性和酸性环境的接触部位产生
10. 蒸发障	金属元素、S、Cl、F、I、Br	在潜水强烈蒸发的地段产生
11. 吸附障	金属元素、P、S	在表面活性物质的接触面上产生
机械障： 水障、风力障	Fe、Ti、Zr、C、Cr、Nb、Th、Ta、Sn、Pt、Pd等	在水流或空气流动速度发生改变的地段产生
生物地球化学障： 未分类的	金属元素、O、C、H、N、P、S等	在有机物富集地段产生

第五节　土壤地球化学测量的适用条件和作用

土壤地球化学测量主要适用于残坡积层发育的地区；在有利条件下，亦可用于运积层

（如冰碛层、冲积层、风成物等）覆盖地区的找矿（例如运积层厚度不大，且有生物聚集、自然电场或强烈蒸发作用等条件）。它的作用：在区测和普查阶段用来评价被残坡积层覆盖的岩浆岩、地层和构造的含矿性，圈定成矿远景区；在详查勘探阶段用于寻找被残坡积层和运积层等覆盖的矿体，并可间接找盲矿。已用于寻找的矿种有Cr、Co、Ni、W、Sn、Mo、Cu、Pb、Zn、As、Sb、Hg、Au、Ag、Mn、V、U、P等。近几年来我国还进行了利用土壤测量寻找地热和石油的试验。此外，还可用于圈定被残坡积层覆盖的地质体的界线，区分物探异常是矿异常或非矿异常。

下面介绍几个实例：

（一）研究次生晕的分带性，寻找隐伏矿床，并预测矿床类型。

如广东某地，土壤测量发现了含量高，规模大的W、Sn、Bi、Pb、Zn、Cu、Sb、As的异常，并显示了水平分带。

内带：位于花岗岩与灰岩接触带上，出现W、Sn、Bi、Pb异常，特点是W、Sn、Bi含量高、规模大，甚至土壤中W局部达工业要求。

中带：位于灰岩上，出现Pb、Zn、Cu、Sb异常。

外带：位于砂岩上，以As为主的异常，含量高达3000ppm以上，局部地段有Pb。

各带围绕花岗岩呈弧形分布（图3—27）。

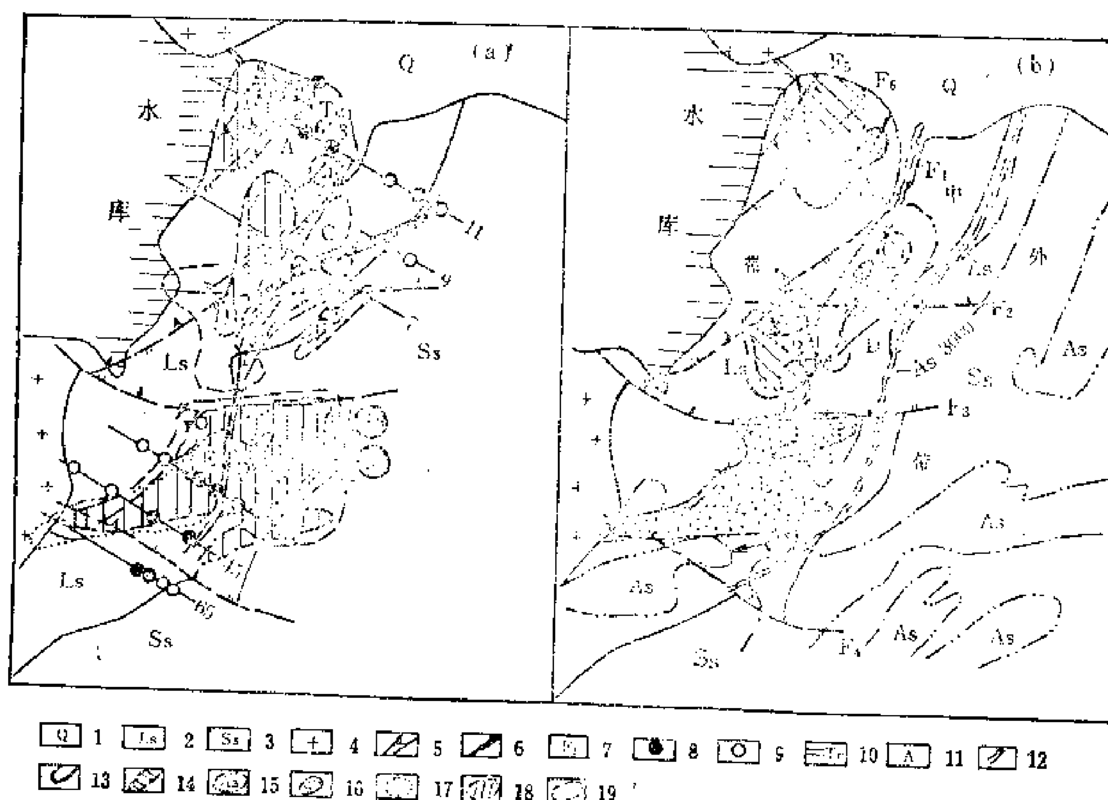


图 3—27 广东某矿区次生异常分带图

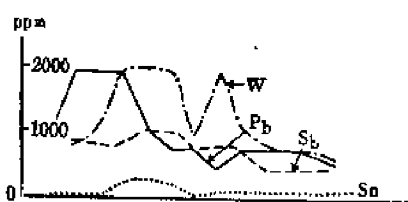
（据广东省地质局物探队）

1—冲积岩；2—灰岩；3—砂岩；4—花岗岩；5—[illegible]长岩；6—铅锌矿脉；7—断层；8—见矿钻孔；9—未见矿钻孔；10—探槽；11—异常号；12—分带界线；13—W：800ppm；14—Sn：200ppm；15—As：300ppm；16—Cu：300ppm；17—Zn：500ppm；18—Pb：1000ppm；19—Sb：500ppm

根据以上情况推测：内带为钨—锡矿床，钨含量高，估计矿体埋藏浅；中带为铅—锌

—铜多金属矿床 。

经钻探结果表明，内带找到了工业价值较大的钨矿，矿体直接在疏松覆盖层之下（图3—28）；中带找到了铅—锌—铜多金属盲矿。



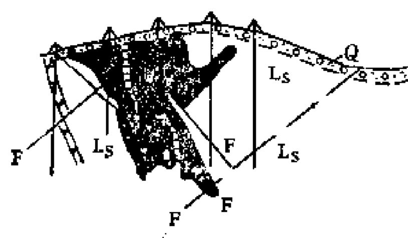




图 3—28 第十号勘探线剖面图
（据广东省地质局物探队）
1—第四系，2—灰岩，3—断层，4—花岗岩脉，5—微晶闪长岩脉，6—钨矿体，7—钻孔

（二）研究次生晕中指示元素的组合，含量和元素的比值特征推测地表剥蚀程度。

据苏联的资料，某些半干旱地区的热液铀矿在剥蚀不深和盲矿体之上的次生晕中Pb、Mo含量都很高，铀在被剥蚀矿体上部次生晕中含量高达万分之几，而在盲矿体上部次生晕中含量通常只有十万分之几。

在剥蚀很深的铀矿上的次生晕中Pb和Mo含量急剧降低（低1—2个数量级），但铀仍保持较高的含量（表3—10和图3—29）。

这实质上是该矿床原生晕的垂直分带在次生晕中的反映（Pb、Mo是热液铀矿的前缘元素）。因此，利用Pb、Mo、U的含量变化可推测地表剥蚀程度。

（三）在残坡积层覆盖区用于区分物探异常是矿异常或非矿异常。

如某测区内出露地层为寒武系底部的薄层灰岩、白云岩和黑色页岩、以锌为主多金属矿产在灰岩和白云岩中、受北东东向断层控制。

表 3—10 剥蚀和盲矿体上 U、Pb、Mo 的含量

矿体剥蚀程度 / 元素	被剥蚀矿体之上	盲矿体之上	剥蚀很深的矿体之上
U	0.01—0.02%	0.001—0.003%	0.001—0.01%
Pb	0.1—0.6 %	0.3—1.0%	0.01—0.03%
Mo	0.003—0.06%	0.003—0.1%	0.0003—0.01%

面积性的物化探工作结果，只有当残坡积层出现Pb、Cu异常亦有电法（主要是激电）异常时才是由基岩中的铅锌矿体引起，单一激电异常则属黑色页岩的干扰（图3—30）。

该区先后发现了四个有价值的物化探综合异常，已验证的异常都找到了铅锌矿体。因此利用化探资料有助于区分物探异常是矿异常或非矿异常。

（四）评价被残坡积层覆盖的地层，断裂构造，岩浆岩的含矿性。

地层、构造、岩浆岩中成矿元素及其伴生元素含量增高是它们含矿的一种标志，也反映在土壤中。

如湖北某地1:20万土壤测量发现异常分布有明显的规律。

寒武系 水井沱组 Pb、V、Mo（Ni）

震旦系　灯影组　　Pb，Zn

　　　　陡山沱组　Pb

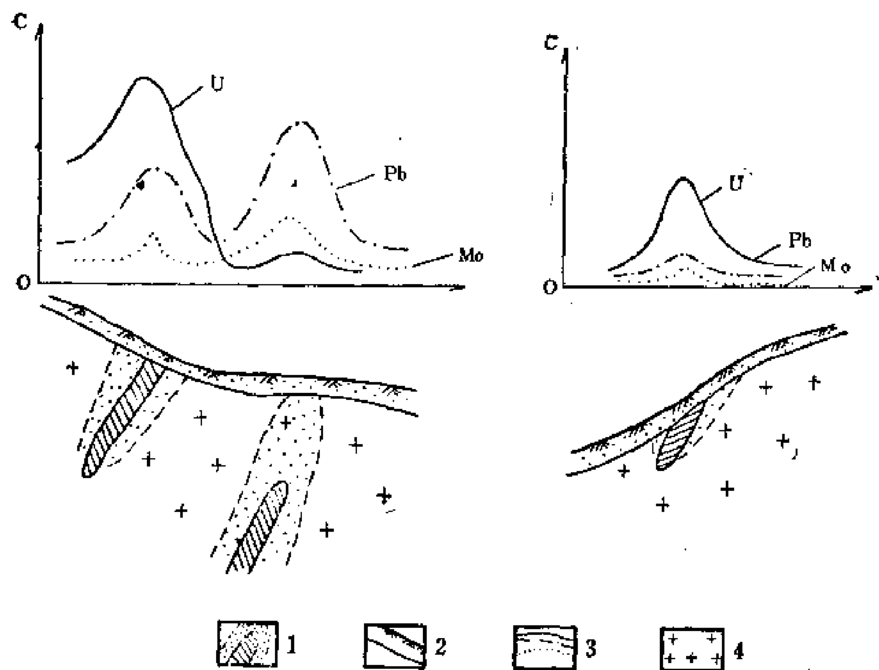


图 3—29　剥蚀和隐伏矿体上元素含量曲线（示意）

1—矿体及其原生晕；2—残坡积层；3—元素含量曲线；4—基岩

元古界　台子组　　V，Mo（Ni）

　　　　槽河组　　Cu

并据此圈定了成矿的远景区。实践证明这些异常与矿产的分布是吻合的。

又例如山东某斑岩铜钼矿床土壤地球化学测量结果，发现在蚀变花岗闪长岩体内外带均有次生异常，属钼、铜、（铅、锌）型组合，以钼、铜为主，铅、锌次之的异常。

对该区A、B岩体进行了评价：在A岩体的土壤异常中有铜、钼强异常，局部有高值异常。表明岩体铜、钼分布不均匀，可能有局部富集现象；B岩体的土壤异常较弱，没有高值点（图3—31）。依据上述异常特征认为，A岩体可能是含矿岩体，B岩体可能是矿化岩体。对两个岩体进行钻探验证，A岩体的11个钻孔7个见矿，4个见矿化，见矿深度40—60m，矿体最大厚高为90m，属斑岩铜钼矿床；B岩体打了7个钻孔，仅见铜钼矿化，未

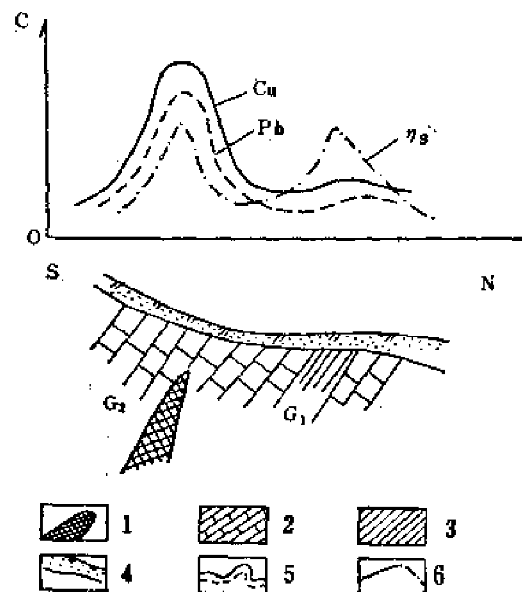


图 3—30　矿体上的综合异常（示意）

1—矿体；2—石灰岩；3—页岩；4—残坡积层；5—元素含量曲线；6—激电异常

见工业矿体。

再例如广西某地1:5万土壤测量结果，在F_2，F_3两条断裂上明显分布有锡，铜异常，

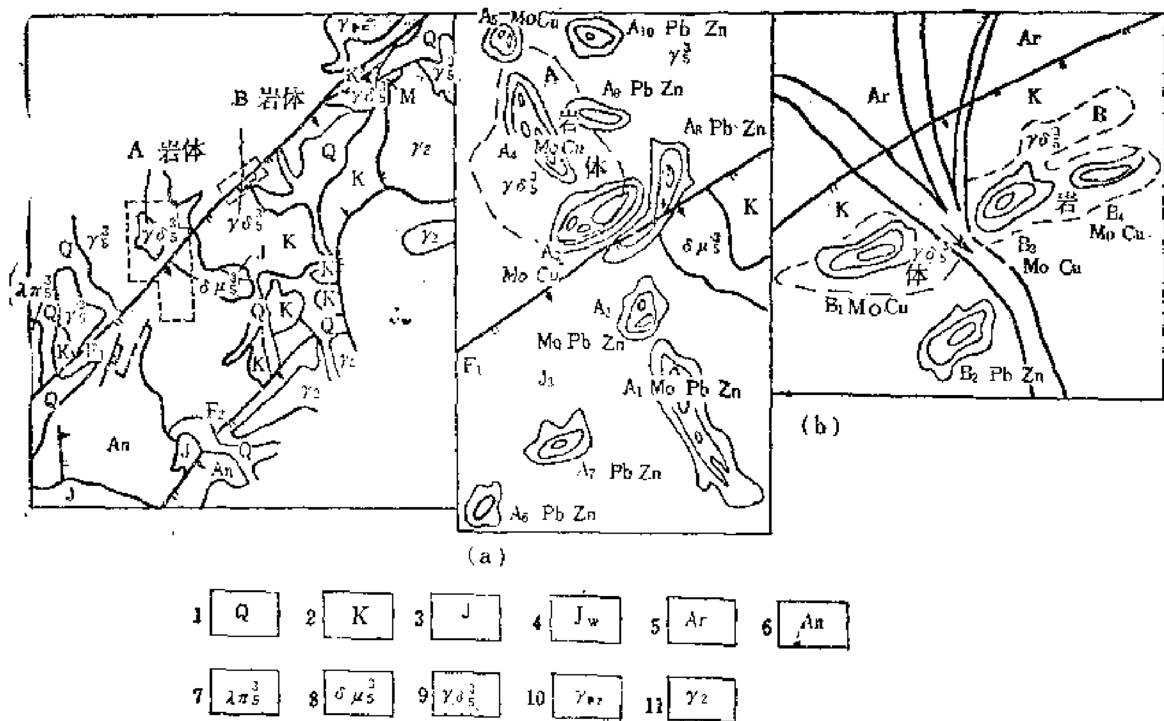


图 3—31 矿区地质示意图

（据山东省冶金物探队高令奇资料）

〔a〕A岩体异常分布示意图；〔b〕B岩体异常分布示意图

1—第四系；2—白垩系粉砂岩；3—侏罗系砂页岩；4—侏罗系混合岩；5—片岩；6—片麻岩；7—霏细岩；8—石英闪长玢岩；9—花岗闪长斑岩；10—花岗伟晶岩；11—元古代花岗岩

F_3断裂北部以锡异常为主伴有零星的铜，铅异常；南部以铅为主有零星的锡异常，F_2断裂为铜异常（图3—32）。分析该区异常的分带认为可能反映了矿化的分带。后经探槽揭露证实：F_3北部的锡或锡—铜异常是由锡—铜矿体或矿化引起的；南部的铅异常是由铅—锌多金属矿化引起的。F_2断裂上的铜异常则是由铜矿体或铜的矿化引起。

（五）圈定被残坡积层覆盖的地质体的界线

如利用超基性岩富集Cr、Ni、Co可用土壤中Cr、Ni、Co的含量来圈定被覆盖超基性岩体的界线；同理利用酸性岩中富集的元素（如Mo）可圈定被残坡积层覆盖的酸性岩体的界线（图3—33）。

还值得提及的是近几年在我国开展了用土壤测量来寻找地热的试验。例如1982年物化探所在西藏羊八井开展了地热田化探方法的试验。结果表明地热田上不仅发现有大气汞，壤中气汞异常，土壤中还发育Hg、As、B、Sb、I、Bi的异常以及0.5m深地温异常。Hg、As、B、Sb、Bi 异常重心分布在地热异常中心带上，游离I异常略偏西，热储中心对应处，As、B、Sb 异常重心相互叠加。另外对云南腾冲县瑞滇热田进行了试验，测区面积5km²，土壤中以80ppb汞量圈出热田异常面积3km²。地表热泉和沸泉均位于80—160ppb汞异常内。物探电阻率ρs，米测温（T 高值）和土壤汞量测量有较好的对应关系。但化探只用了十天，而物探却用了几个月。然而，如何区分热源引起的元素异常及其它矿化或矿

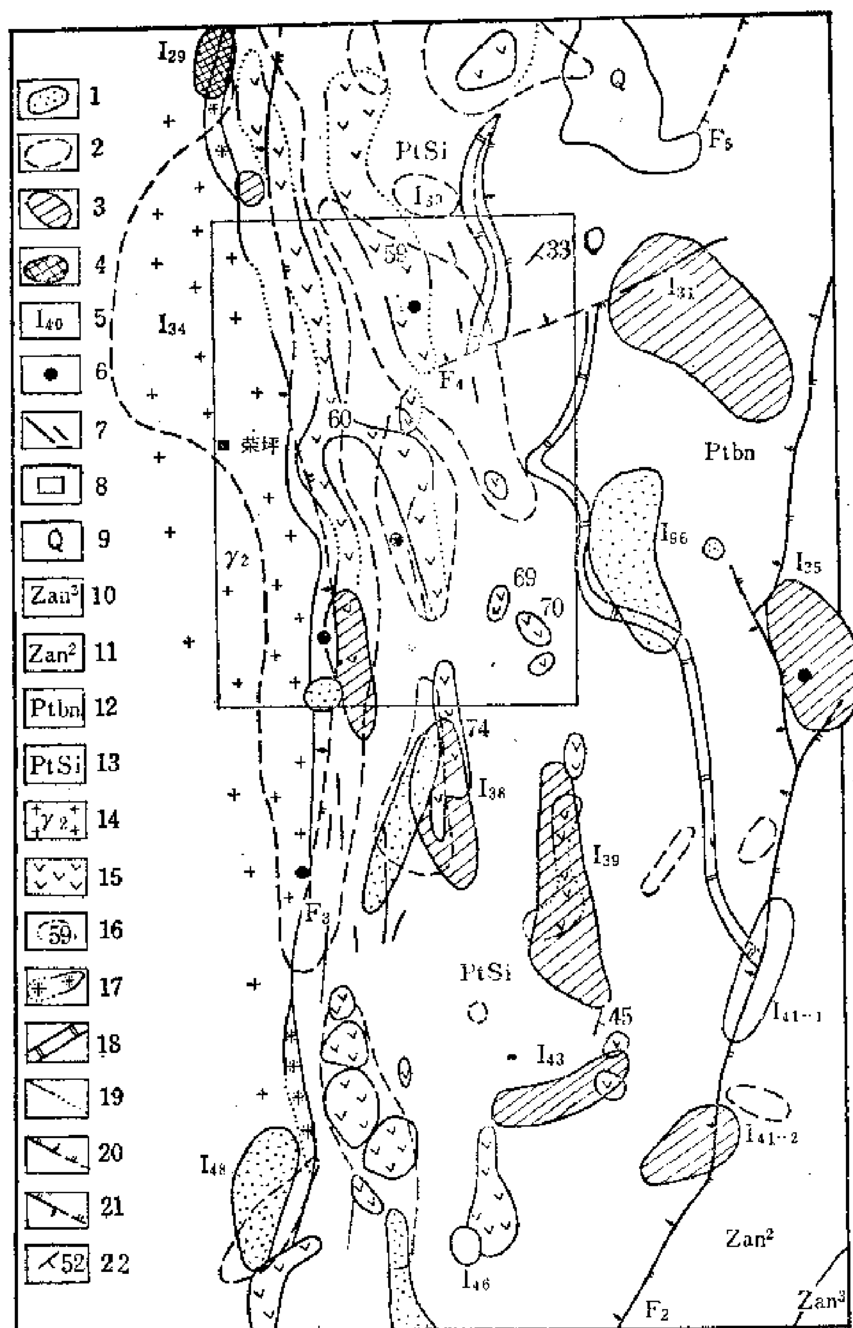


图 3—32　地质化探平面图

（据广西壮族自治区地质局物探队）

1—铅异常；2—锡异常；3—铜异常；4—钨异常；5—异常编号；6—矿点；7—钨锡矿脉；8—1:1万详查区；9—第四系；10—震旦系南沱组第三段；11—震旦系南沱组第二段；12—元古界板溪群；13—元古界四堡群；14—花岗岩；15—基性超基性岩；16—岩体编号；17—电气石云英岩脉；18—大理岩；19—地质界线；20—逆断层；21—正断层；22—岩层产状

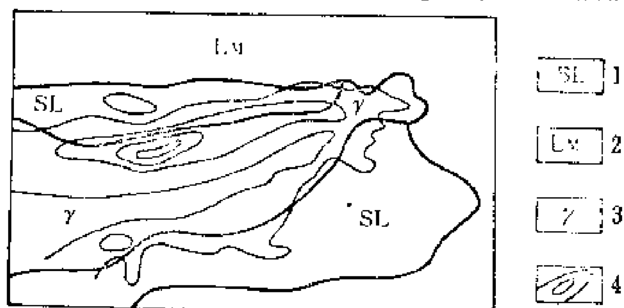


图 3—33　某矽卡岩钼矿土壤中钼等值线图

1—页岩；2—灰岩；3—花岗岩；4—钼等含量线

体引起的元素异常，尚待进一步研究。

第六节 铁帽含矿性评价

在金属硫化物矿床的氧化带往往铁帽发育，其次一些含铁的岩石在地表氧化后亦可形成铁帽。因此哪些铁帽与矿有关，以及与哪一种矿有关，矿石品位如何？这就是铁帽含矿性评价。

化探中对铁帽的含矿性评价常用以下方法：

（一）对比已知不同成因铁帽中元素的组合、含量、元素的比值等的差异确定区分标志。如长江中下游各种类型硫化物矿床铁帽的资料（表3—11），不同类型矿床的铁帽元素的组合、含量、比值不同。

表 3—11 不同类型矿床的铁帽中某些元素的含量特征

类型	Cu	Ag	Au	Pb	其它
含铜矽卡岩型铁帽	>1000ppm	$\frac{Ag\times1000}{Cu}$ =0.6—1.5	普遍出现异常（>0.01ppm）	<100ppm	普遍可测出Mo、Co，经常出现W、Sn、Bi
含铅锌黄铁矿铁帽	>300ppm	Ag、Mn高（Mn>6000ppm）	低	>3000ppm	普遍测出Sb的异常，普遍未测出W、Bi
黄铁矿型铁帽	<100ppm	其它元素都较低			

据此可区分铁帽的成因。

（二）根据铁帽中成矿元素的残留比例预测矿石类型和品位。在一定的风化条件下矿石类型相同，元素残留比例相近。

$$残留率=\frac{铁帽中元素的平均含量}{矿石中该元素的平均含量}\times100\%$$

如长江中下游某些铜矿床的铁帽分析统计资料（表3—12）：

一般说来该区含Cu矽卡岩铁帽中Cu残留率为40%；含Cu黄铁矿矿石Cu残留率为30%。

表 3—12 长江中下游某些铜矿床铁帽 Cu、Pb 的残存率

矿石类型	铁帽中含量（ppm）		残存率（%）		样品数
	Cu	Pb	Cu	Pb	
含铜矽卡岩	7080	78	44	61	56
含铜矽卡岩	3340	79	32	81	21
含铜矽卡岩	3720	26	43	—	5
含铜黄铁矿	2820	178	28	57	17
含铜黄铁矿	2420	43	30	70	32
含铜黄铁矿	3390	52	31	—	7
含铜黄铁矿	3270	527	27	—	12
含铜多金属	1820	1660	23	81	64

Pb在铁帽中残留率为50%。如果残留率知道了，根据矿石的边界品位就可估计出不同类型矿石的铁帽中元素的平均含量应该达到多少，用这个数值去估计未知铁帽的矿石类型及品位高低。

如Pb—Zn矿中Pb的残留率已知为50%，Pb的边界品位为0.5%，则铁帽中Pb的平均含量=0.5×5000ppm=2500ppm，因此铁帽中Pb的平均含量在3000ppm以上者可划为Pb—Zn矿铁帽。余此类推。

（三）运用数理统计分析的方法来评价铁帽的类型和估计矿石品位。如用判别分析，聚类分析来划分铁帽类型，用回归分析来预测矿石品位等（具体做法留待第十章中再讨论）。

关于湖积物地球化学测量在我国目前研究尚少。据报导湖北第七地质队在当阳盆地作过一些试验工作。

当阳盆地中育溪断裂带是以Zn为主的多金属成矿带，地层由白垩系—侏罗系红色碎屑岩及第四系冲积层组成。

矿化受一组近南北向的断裂控制，区内地形平缓，相对高差仅50m左右。山上老第四系冲积层发育。山间则是开阔的山冲，水系不发育，但水塘、水库广泛分布。

由于第四系冲积层广泛覆盖，未曾进行区域性化探，仅在矿化断裂带附近作过局部1:1万土壤测量。异常零星分布在山包上，第四系覆盖区无异常。

为了摸索这类地区的化探方法，他们试验了塘积物取样。即用竹竿戳取塘底深部淤泥，进行冷提取重金属总量测定。结果在付家冢子一带的冲积平原上圈出了一处塘积物重金属总量异常区。面积达1km^2。

第四章　水系沉积物地球化学测量

水系沉积物地球化学测量是对水系（河流、溪沟、包括干沟）底沉积物中元素的含量进行系统的测定，研究元素在水系沉积物中分布分配变化的规律，以发现水系沉积物中的地球化学异常，圈定找矿的远景区和有利地段，以及解决某些地质问题。

第一节　水系沉积物地球化学异常

水系沉积物地球化学异常是岩石和矿体（或矿化）及其原生晕、次生晕在表生带破坏后在水系沉积物中形成的地球化学异常。

水系沉积物地球化学异常按其范围的大小可分为：

1．地球化学省：可达几千到几万平方公里。它是原生异常的地球化学省的反映，指示着某些矿产的集结区，对找矿具有战略意义。如赞比亚水系沉积物地球化学测量圈出的铜省（Cu＞20ppm），面积约20720km²，赞比亚重要的铜矿床大多位于这个省内(图4—1)。

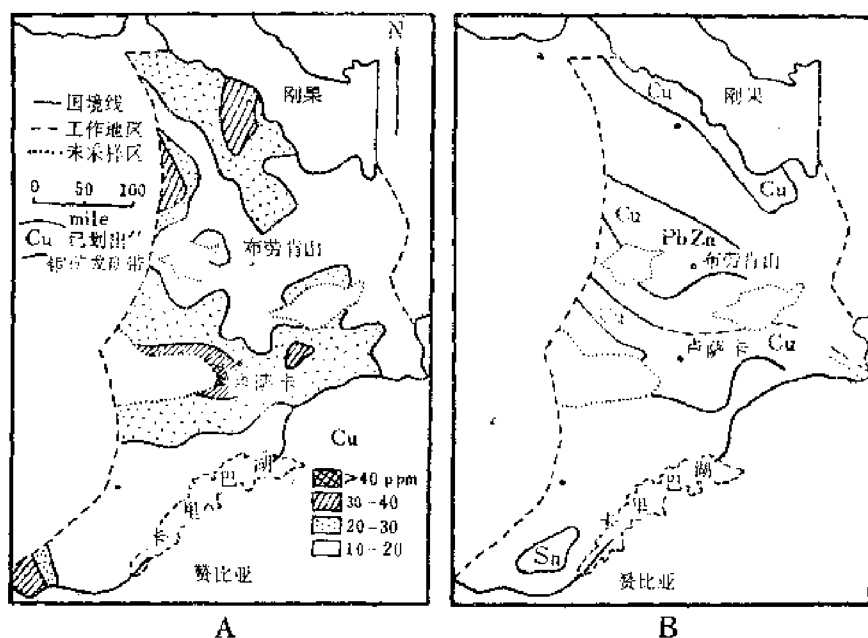


图 4—1　赞比亚的铜省

（据阿穆尔—布朗与尼科尔，1970）

A．根据水系沉积物测量圈出的Cu的地球化学省（＞20ppm的高背景带）；B．根据铜矿分布圈出的铜的成矿省

又如加拿大新不伦瑞克近 77700 km² 范围内用冷提取重金属总量圈出的两个多金属省，面积共约7770km²，近二十多年来发现的多金属矿床皆位于这两个省内（图 4—2）。

2．区域异常：可达几十到几百平方公里。它是原生区域异常的反映，指示某种矿床的远景区。如我国多宝山铜矿水系沉积物测量圈出的区域异常达 30km²（Cu＞70ppm）；

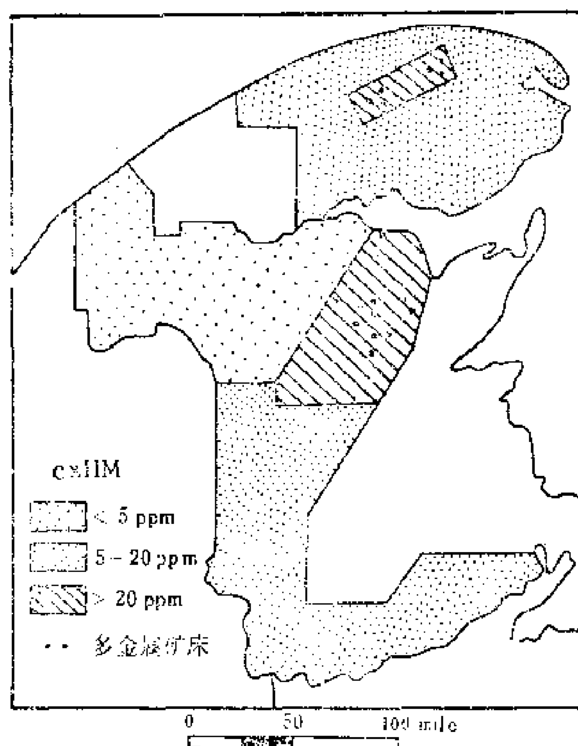


图 4—2 新不伦瑞克，根据冷提取重金属总量圈出的地球化学省
（近二十年来发现的新的多金属矿床皆在此范围内）
（据霍克斯，1976）

德兴铜矿水系沉积物测量圈出的区域异常达160km²(Cu>40ppm)。

3．局部的水系沉积物异常：0.*n*—10×*n* km²。它是矿体及其原生晕、次生晕所形成的分散流，通过它可进一步追索到矿床产出的位置。

第二节 分 散 流

一、形成

矿体及其原生晕、次生晕中的元素，在地表水和地下水的冲刷、溶解作用下，使成矿有关的元素部分被水带入水系（河流和溪沟）中，然后在一定的条件下又沉淀出来，在河流和溪沟底沉积物中形成某些元素（主要是成矿元素及其伴生元素）含量增高的地段，即分散流（图4—3）。

除了水的作用外，冰川、风和重力的作用等也能把原矿体、原生晕、次生晕中成矿有关元素带入水系底沉积物中形成分散流，但以水的作用为主。

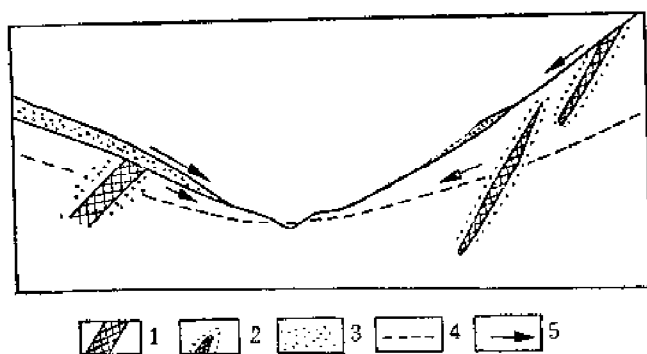
（一）元素迁移形成分散流的方式

1．机械迁移

在水中以固相（原生和次生矿物碎屑，颗粒直径大于100nm）的形式进行迁移。

2．水成迁移

在水中以分子、简单离子、络离子（包括有机络离子）、胶体的形式进行迁移。



1—矿体；2—矿体及原生晕；3—松散层；4—地下水面；5—物质搬运方向

图 4—3 分散流物质来源示意图

1—矿体；2—矿体及原生晕；3—松散层；4—地下水面；5—物质搬运方向

（二）沉淀的作用

1．水的流速变缓，以固相迁移的矿物碎屑发生沉淀。

2．介质的物理化学条件（pH、Eh、成分）变化，或通过化学反应使原来溶于水中的元素生成难溶化合物沉淀。

3．胶体聚沉。在水中以胶体形式迁移的元素，如有强电解质加入，或与带相反电荷的胶体相遇则使胶体质点聚结沉淀出来，甚至可挟带其它一些元素的离子一起沉淀析出。

4．水系沉积物中的有机质及其它无机胶体（铁锰氢氧化物、粘土矿物等）对水中呈离子状态的元素的吸附（包括阳离子交换吸附）而使其沉淀。

以固相迁移形成的分散流叫机械分散流。以水成迁移形成的分散流叫水成分散流。在苏联文献中将元素以真溶液迁移所形成的分散流称盐分散流。

二、特征

（一）指示元素

分散流是矿体及其原生晕、次生晕中元素迁移的产物，它的指示元素仍然是主要的成矿元素及其伴生元素，且与矿种和矿石矿物成分有关。如找铅锌矿指示元素选用Pb、Zn、Cu（Ag、Ga）；找金矿过去曾选用As、Pb；找热液铀矿用U、Pb、Mo、Zn、Cu、As等。根据以往的经验各种类型矿床曾选用过的指示元素见表4—1。

表 4—1 不同类型矿床分散流中的指示元素

矿床类型	矿　种	曾用过的指示元素
斑岩型	铜钼矿床	Cu、Mo、W、(Zn)
热液充填交代型	铅锌矿床	Pb、Zn、Cu(Ag、Ga)
	多金属矿床	Cu、Pb、Zn、As、Ag(W、Bi、Hg)
	锑矿床	Pb、Hg、As
	汞矿床	Hg、Sb
热液充填型	金矿床	As、Pb
热液或伟晶岩型	钨锡矿床	W、Sn、Be、B、As、Cu (Mo、Bi)
岩浆型	铍矿床	Be
沉积或沉积变质型	磷矿床	P

（二）指示元素存在形式

主要有以下几种：

1．原生矿物及其中的混入物（类质同像和机械混入）；

表 4—2　分散流中一些指示元素的常见含量(γ/g)

矿床类型 含量 元素	充填交代型热液汞矿床附近	热液钨锡钼矿床附近	热液石英脉型钨矿床附近	热液多金属矿床附近	细脉浸染型铜矿床附近	热液充填交代型铜矿床附近	岩浆型铜镍矿床附近	含铜砂岩型矿床附近	岩浆型铬矿床附近
Sb	5—10								
Hg	1—10								
Mo		5—10	10—15	12—16	6—32				
W		100—400	200—600		30—350				
Sn		200—600							
Zn				120—600					
Ni							100—400		
Cu			200—600	140—900	80—200	40—120		10—100	
Pb Cr				80—200					200—300

2. 次生矿物及其中的混入物（类质同像和机械混入）；

3. 吸附形式。

（三）指示元素含量

1. 分散流中指示元素含量与原生晕、次生晕相比，其含量较低，但变化幅度较小。

如辽宁红透山铜矿床，Cu在次生晕内含量一般为100—1000ppm，最高为4000ppm。而在分散流中Cu一般含量仅为45—70ppm，最高含量为90ppm。又例如苏联一些铀矿床次生晕中心部位U、Mo含量100—300ppm，而在分散流中最高含量U为20—50ppm；Mo为10—30ppm。

在次生晕中，特别是在原生晕中指示元素含量变化幅度一般可达数十倍或更高，而在分散流中一般仅为数倍。如苏联一些铀矿次生晕中U高出背景值40—120倍，Mo为50—150倍，而在分散流中U高出背景值仅8—20倍；Mo为5—15倍。分散流中指示元素常见含量见表4—2。

2. 指示元素含量与水系沉积物粒度有关。

不同指示元素在水系沉积物中富集的粒度是不同的。地表不稳定矿物中的元素，如金属硫化物中的Cu、Zn、Co、Ni等主要富集在水底沉积物的淤泥部分中（如Cu主要富集于小于0.15mm的沉积物中），对于热液铀矿中的U及其伴生元素Pb、Mo亦然。然而在地表稳定矿物（如Cr、W、Sn、Nb、Ta的氧化物或含氧盐，以及自然金和铂，辰砂等）中的元素，主要富集在水系沉积物的细砂中。

在水系沉积物中，指示元素富集的粒度与迁移的远近有关。如浙江木瓜岭汞矿，分散流近矿部分汞在细砂中的含量高于淤泥中的含量；但在下游却相反，淤泥中的含量高于细砂中的含量。这可能与长途搬运的汞矿物被磨细（或汞呈吸附状态）有关。

3. 指示元素含量与采样深度有关

指示元素的含量一般在水系沉积物表层最高，因为这里是矿体原生晕，次生晕最新破

坏产物沉淀的场所。

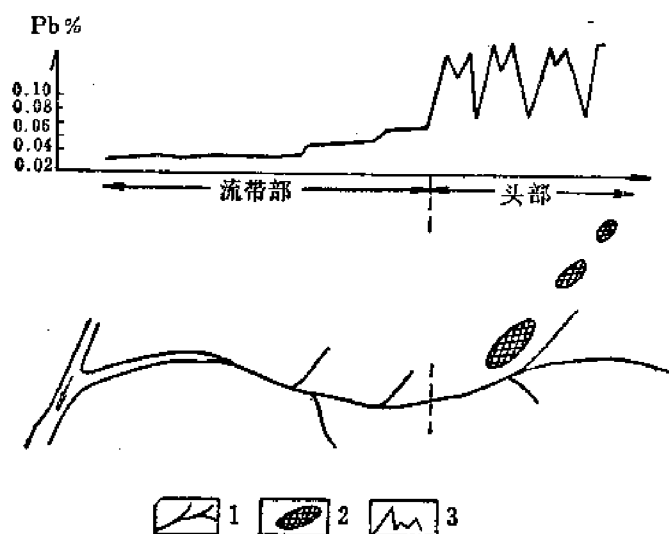


图 4—4　分散流内元素含量纵向变化示意图
1—水系；2—矿体；3—元素含量曲线

4. 指示元素含量随河流的不同位置而变化。

根据指示元素含量沿水流方向的变化，可将分散流分为“头部”和“流带”。指示元素进入水系的地段，也就是近矿源部分，其含量高变化幅度大，称为分散流的“头部”。此段以下的水系中指示元素含量低，并随支流的汇合呈阶梯式下降，直至趋于正常含量，这部分称“流带”（图4—4）。

分散流中指示元素含量沿水流方向随支流汇合呈阶梯式下降，直至趋于背景含量为准，称为分散流的衰减模式。

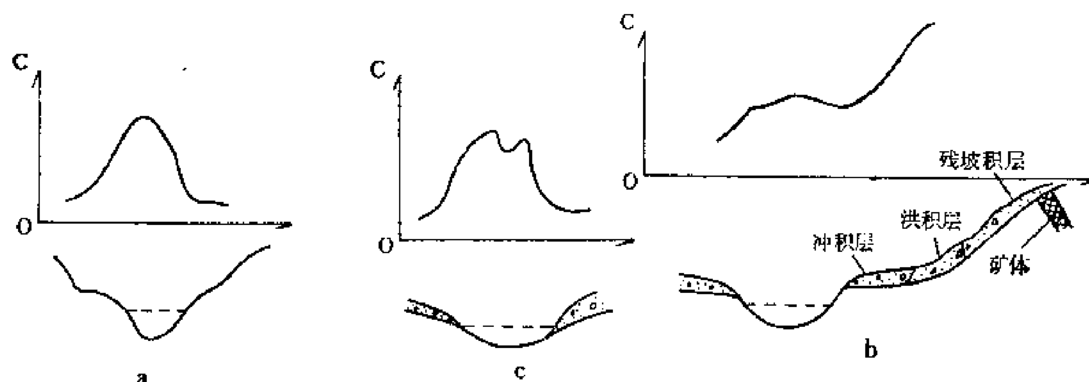


图 4—5　分散流内元素含量横向变化示意图

在河谷横断面上指示元素含量的分布：对于“V”型河谷，河谷的最低部（河床）最高，河谷边缘含量降低（图4—5a）。对于“U”型河谷，分散流发育于冲积层中，接近矿源地段，河谷断面中含量常呈“不对称”分布，元素高含量位于矿体及其分散晕所在山麓的洪积层中（图4—5b）。位于下游地段元素含量在河谷断面上呈“对称”分布(图4—5c)即河床部分含量最高，往两岸逐渐降低。

（四）分散流的长度

矿床附近分散流的长度，一般金属矿床长度多为1—2km，最短也有300—500m，最长可达十余公里，如大型多金属矿Cu、Zn分散流长度可大于12km，Pb 12km(表4—3)。苏联一些热液铀矿床铀及其伴生元素的分散流长一般为400—500m，个别达3—4km。一般说来以水成迁移为主的元素，其分散流的长度比机械迁移为主的元素的分散流要长一些。

表 4—3 不同类型矿床分散流的长度

矿床类型	分散流的长度 (km)								
	Cu	Pb	Zn	Sn	W	Mo	Be	As	Bi
大型多金属矿床	>12.0	12.0	>12.0						
多金属矿床		>1.5	1—1.5以上						
铅矿床		>1.5	>1.5						
细脉浸染铜矿	1—1.5以上	>1.5			0.5—0.8	0.8—1			
铜泽矿	0.4—12								
含铜砂岩铜矿	0.3								
石英脉型钨矿	>2.5				>2.5	>2.5			
钨锡钼矿				>2.7	1.2—2.7以上	>2.7	0.5—1.3	1.0	2.2
铍矿床							0.5—1		

（五）分散流的分带性

由于矿床及其原生晕中元素在空间上具有分带性，因此由它们形成的分散流中的指示元素在空间上也具有分带性。

在区域内分散流的分带性常常与区域的矿产的分带有关。如秦岭中部某区，主要分布有元古代的片岩和大理岩，岩浆岩以花岗岩为主。沿花岗岩接触带为矽卡岩Cu—Fe及Cu矿床，向外为Pb、Zn或多金属热液矿床。水系沉积物测量结果，接触带为Cu异常，向外为Pb、Zn、Ag异常，分散流的分带与矿化分带是一致的。利用区域内分散流的分带性可以预测矿产分布的规律。

其次，在苏联一些干旱山区内热液铀矿床原生晕的垂直分带也反映在分散流的元素组合中。如盲矿体或剥蚀深度不大的矿体的特征是U、Pb、Mo、Zn分散流发育；而对于剥蚀深度极大的铀矿床来说，U（有时有Mo）的分散流十分发育，而Pb含量一般都很低。因此根据分散流中指示元素的组合有时亦可判断地表剥蚀程度。

（六）分散流与矿体的空间关系

1. 水系直接切割矿体：异常含量较高，变化幅度大，组分较复杂，延伸长度较大(图4—6)。在接近矿体的沟谷中能见到有明显矿化现象的砾石，或者在水系沉积物中能见到一些与矿有关的原生矿物或次生矿物。沿异常追溯有可能发现矿体。

2. 水系不直接切割矿体：异常含量较低（图4—7）。水系中分散流的存在只是反映整个汇水盆地可能有矿存在，矿体可能存在于河谷的两侧斜坡上或者是河谷上游及其分水岭地段。水系沉积物测量结果仅能提供有找矿远景的地段。

三、控制因素

分散流的形成和产出受到以下一些因素的控制：

（一）原生矿物的性质

抵抗风化能力强的矿物，其中的元素主要是以机械迁移为主，如W、Sn、Be、Nb、Ta、Au、Pt、Cr、Hg等，主要富集在细砂中。

抵抗风化能力弱的矿物，其中的元素主要呈离子、络离子和胶体形式在水中进行迁移，

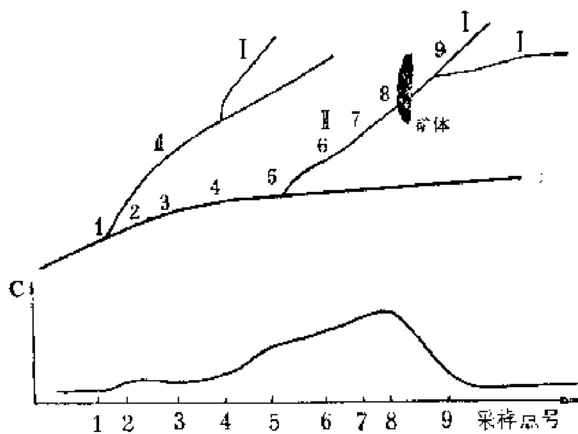


图 4—6 分散流中元素含量变化
（水系切割了矿体）

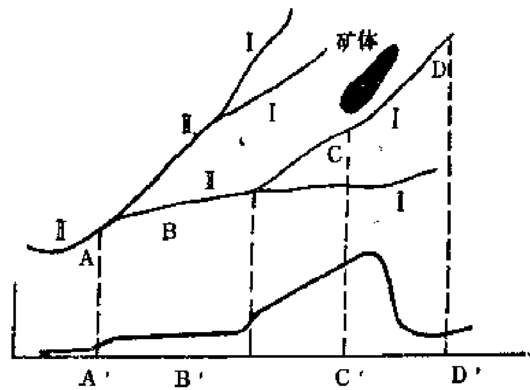


图 4—7 分散流中元素含量变化
（水系不切割矿体）

（如硫化物中的Cu、Zn、Co、Ni、Mo等），主要富集在水系沉积物的淤泥中。

（二）介质的物理化学条件（成分、pH、Eh值等），影响天然水中元素的溶解或沉淀。

（三）矿床规模大小、品位高低，受风化剥蚀面积的大小，汇水盆地的大小影响分散流的强度和长度。矿床规模大、品位高、受风化剥蚀面大、汇水盆地小则形成的分散流强度高、长度大；反之则强度低，长度小。

（四）矿床相对于水系的位置

矿体沿水系的方向分布（图4—8a），矿体破坏后的产物比较集中地带入附近水系中，形成分散流也长。

矿体横穿几条水系（图4—8b），矿体破坏后的产物分散在多条水系中，形成分散流长度可能不大。

（五）气候

主要是指温度和降雨量，影响分散流中指示元素的含量。

如在我国东北地区，冬季有大量的积雪，矿石风化缓慢，成矿有关元素进入水系少；

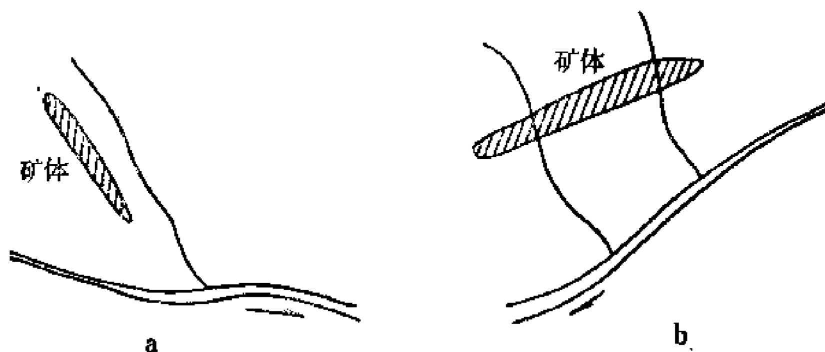


图 4—8 矿体与水系相对位置示意图

春季由于气候变暖，冰雪溶化，大量岩石风化产物带入水系，使指示元素含量较低；夏季降雨多，指示元素含量增高亦不多；秋季矿石经过春天以来的风化，物质来源丰富，降雨量不如春、夏多，因此秋季取样指示元素含量要高些（图4—9）。

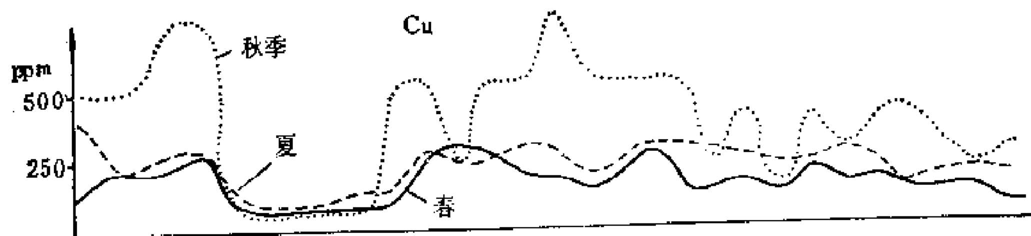


图 4—9 黑龙江地区分散流Cu含量不同季节的变化

我国南方温暖潮湿，对矿石风化有利，但在雨季前后分散流中指示元素的含量变化显著。雨季取样比旱季贫化一倍到几倍。例如在云南某地硫化铜镍矿区试验，雨季后分散流中Cu、Ni、Co贫化1.2—1.6倍，而Cr、Ti略有富集；在铜铝矿区试验，雨季进行水系沉积物采样Cu、Pb、Zn、Ti、Mn总含量比旱季贫化1.5—3倍。在背景区、雨季前后元素含量无明显变化。因此，南方在雨季前或雨季后2—3个月取样较适宜。

气候还影响元素的迁移形式，从而影响分散流的长度。例如：寒冷和干旱地区物理风化发育，元素以机械搬运为主，分散流长度相对要小些；温暖潮湿气候化学风化发育，元素以水成迁移为主，分散流长度相对要大些。

（六）河流的级次和水流的速度

分散流最发育于1—2级河流，并且在河流中往往在水流速度变缓处，如河床由陡变缓处或凹陷处，河流由窄变宽处，河流拐弯的内侧，河流交汇处或大转石背后等有利于矿物碎屑的沉积。

第三节 水系沉积物地球化学测量的适用条件和作用

它适用于地形切割剧烈，水系发育的山区找矿。在地形平坦，水系不发育的地区，其应用效果受到限制。

这种方法经过二十多年来在世界上许多国家的实践得到比较一致的看法是：在现阶段大面积区域化探和普查找矿工作中，是一种效率高，投资少，效果最好的查明成矿远景区的方法，它能适应多变的自然条件。

这种方法已用于寻找的矿种有Cr、Ni、W、Sn、Mo、Cu、Pb、Zn、Sb、Hg、Au、Ag、Be、Nb、Ta、U、P等。除了用于查明成矿远景区外，还可为岩浆岩和地层的时代划分对比以及追踪断裂构造提供依据。

下面介绍几个实例：

（一）寻找成矿远景区，并预测矿产分布规律。

如四川物探队，米易幅1:20万水系沉积物测量就是一个较好的例子。

该区属中高山区，水系发育，呈羽毛状分布，1962年前已做过1:20万地质测量。1962年进行水系沉积物测量方法试验，1963年开始区域工作，全区面积7320km^2，1964年完成采取分析，以后逐年进行异常检查和详细的地质工作。

1964年水系沉积物测量结果发现86个异常，铁族元素异常10个；铜异常27个；锡异常10个；铅锌异常28个；稀有稀土金属异常9个；砷异常2个。属于已知矿床和矿点引起的

异常有14个，其余72个为新发现的异常。根据地质、异常特征分为五个异常区：

Ⅰ．铁族、稀有、稀土和有色金属异常区；

Ⅱ．锡异常区；

Ⅲ．铅锌异常区；

Ⅳ．铜异常区；

Ⅴ．铅锌异常区。

以上结果较好地指出了该区寻找各类矿床的远景区。

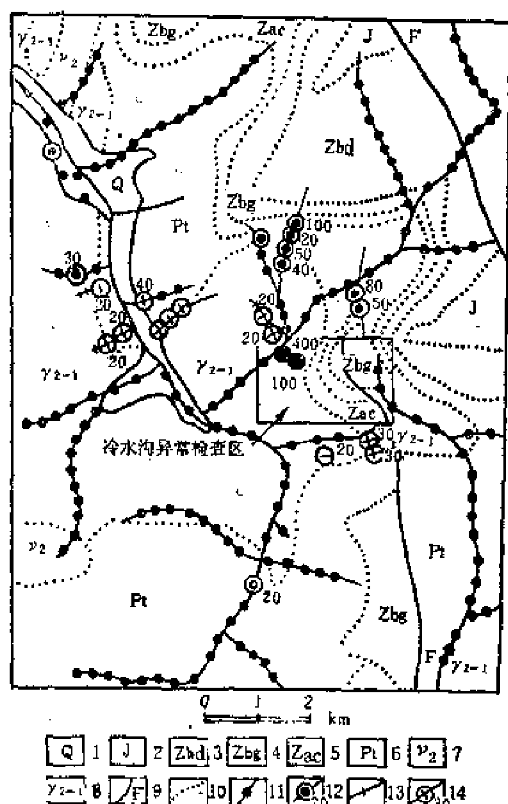


图 4—10　冷水沟及其外围水系中的锡异常

（据四川省地质局物探大队）

1—第四系；2—侏罗系；3—震旦系灯影组；4—震旦系观音崖组；5—震旦系澄江组；6—前震旦系变质岩；7—晋宁期辉长岩；8—晋宁期花岗岩；9—断层；10—地质界线；11—1964年采样点；12—1964年发现的异常及含量（ppm）；13—1965年补采的样品；14—1965年发现的异常及含量(ppm)

从1965年起开始异常检查，截至1976年为止就已找到了一个中—大型锡矿；一个中型铌—钽矿；一个有工业价值的钨矿和铅矿；一个有远景的金矿。其中中—大型锡矿就是会理冷水沟岔河锡矿，该矿发现的过程：

该区地质情况：晋宁期花岗岩侵入到前震旦系砂岩与灰岩之中，在接触带上有矽卡岩带，以往本区未发现有经济价值的矿产。

1964年1:20万水系沉积物测量时在此一条长仅700m的小支沟上发现了两个锡高含量点，各为100及400ppm，但此支沟一经进入冷水沟（长15km以上）异常即消失（图4—10）。

由于异常位于晋宁期花岗岩接触带附近，成矿地质条件有利，且异常强度较高，故309队决定优先检查这一异常。1965年6月在检查时首先沿发现异常的支沟向上采样追索，并在邻近支沟中取样，进行了野外冷提取分析Cu，发现Cu异常的地段，重点布置了四条土壤剖面测量。根据光谱分析圈出了明显的Sn异常，异常位于花岗岩与灰岩的接触带上，宽400m，长千余米（图4—11）。

另外用斑点法分析水系沉积物及土壤中的As，As异常与Sn异常吻合。

后来106队继续评价，通过山地工程，结果揭露出蚀变带长1000m左右，在带内发现了一条宽5m，长约100m的矿体，Sn平均品位3.33％，最高达11—16％。

又如，苏联某地区分布有酸性火山喷发岩，并有北东向断裂发育。1:5万水系沉积物测量结果，发现铀和铅的分散流发育。

在Ⅲ号断层附近有铀矿床，发育有U、Pb的分散流；

Ⅳ号断层附近有U、Pb分散流；

图 4—11 对冷水沟分散流异常的追踪、检查

（据四川省地质局物探大队）

1—前震旦系变质岩；2—晋宁期花岗岩；3—晋宁期辉长岩；4—断层；5—地质界线；6—水系背景点；7—9—1965年检查时发现的异常；7—锡量20—80ppm；8—锡量80—320ppm；9—锡量320—1280ppm；10—1964年普查发现的异常点及含量；11—土壤锡异常20—80ppm；12—土壤锡异常80—320ppm；13—土壤锡异常320—1280ppm；14—土壤锡异常＞1280ppm

Ⅴ号断层没有发现分散流；

Ⅰ号断层以南仅有U分散流，而不存在Pb。

根据分散流的特征推测Ⅴ号断层和Ⅰ号断层附近发现隐伏矿体的可能性很小，而Ⅳ号断层附近是找隐伏矿体的远景区。

于是在该地区（Ⅳ号断层附近）进行详细的土壤和岩石地球化学测量，发现了很强的Pb、Mo分散晕和弱的铀晕（$<20\times10^{-4}\%$）。

其它标志都证明地段有远景（断裂发育、在断裂带内见有黄铁矿化带和岩石褪色带，水中铀及伴生元素含量增高，坡积层中有氡异常）。后经勘探工程证实，在120—400m深处见到盲矿体。

再如河南省第一地质调查队1977年—1979年在河南熊耳山北麓地区开展1:5万水系沉积物地球化学测量，在找矿中取得了一次重要的突破。

熊耳山区属中—高山区，地形切割较深，水系比较发育，呈羽毛状，平均每平方公里3—4条。

该区地层主要是太古界太华群深变质岩和中元古界长城系熊耳群中酸性火山岩，在断陷盆地中堆积了巨厚的第三系砂砾岩。该区构造总体轮廓为一残缺不全的背斜，断裂十分发育。该区岩浆活动频繁，有超基性、基性、中酸性、酸性岩浆岩分布。

该区从1956年开始，先后有八、九个单位开展过不同目的的地质调查，已发现有金、铅、铜、银、锐、钼、钼、萤石等十多种矿产，绝大多数为矿点和矿化点，仅金、银有个别中—小型矿床，未发现较大规模的矿床。因此该区被形容为“只见星星，不见月亮”的地质推断的多金属成矿带。

1977年为满足国家对以金为主的多金属矿产的急需，在充分研究前人资料的基础上，

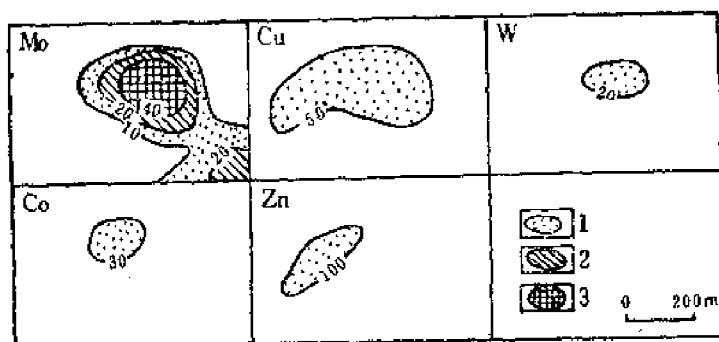


图 4—12 嵩县雷门沟水系沉积物测量地球化学异常图

1—一级异常；2—二级异常；3—三级异常。单位：ppm

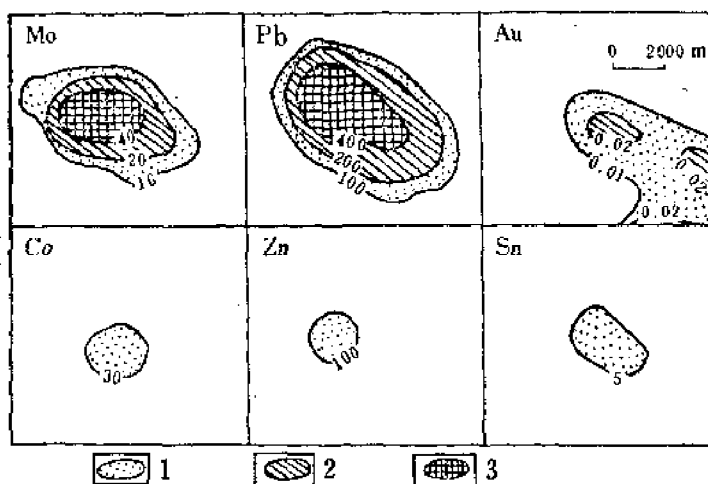


图 4—13 嵩县龙王庙—黄水庵水系沉积物测量地球化学异常图

1—一级异常；2—二级异常；3—三级异常。单位：ppm

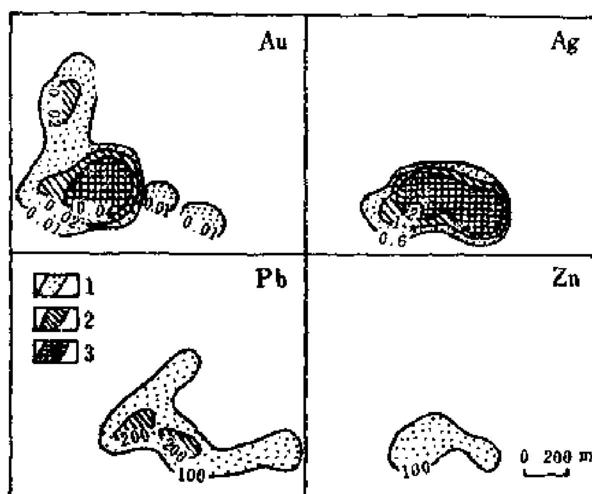


图 4—14 洛宁县上宫水系沉积物测量地球化学异常图

1—一级异常；2—二级异常；3—三级异常。单位：ppm

选择该区1470km^2范围内开展1:5万水系沉积物测量。通过两年多时间的工作，到1979年圈定了综合异常52个。随后对主要异常分别进行了岩石和土壤地球化学测量详查，对岩石和土壤测量圈定的异常进行了验证。至1982年为止，验证结果，通过雷门沟3号水系沉积物异常（以Mo为主，伴生W、Cu、Co、Zn）（图4—12），找到一大型斑岩型钼矿床；通过龙王庙4号水系沉积物异常（以Mo、Pb为主，伴生Au、Sn、Co、Zn等）（图4—13），找到一个以钼为主，伴生铅、稀土等组分的矿床；通过上宫6号水系沉积物异常（以Au、Ag为主，伴生Pb、Zn、As、Mn等）（图4—14），找到一个大型构造蚀变岩型金矿床。使熊耳山成为真正的多金属成矿带。

（二）为地层、岩浆岩的时代划分对比和追踪断裂提供依据。

一定时代的地层是在特定的物质来源和古地理、古气候条件下形成，有特定的微量元素组合，它可反映在水系沉积物中。如赣西北地区水系沉积物中Ba、V、Ni、Mo异常的展布及分布范围与寒武系地层的分布几乎完全吻合，清楚地反映了寒武系地层中微量元素的分布特征。

不同时代形成的岩浆岩，微量元素含量存在差异。这种差异，在一定程度上也反映在水系沉积物中。如福州丹阳花岗岩体原定为燕山早期，但其水系沉积物中Pb、Zn含量比已知燕山早期黑云母花岗岩含量较低，后来验证不是燕山早期而是燕山晚期岩体。又如赣西北燕山早期的白岭花岗岩分布区，水系沉积物中出现Be、Nb等元素的含量较高，而燕山晚期的云山花岗岩分布区，水系沉积物中则广泛出现Sn、W等元素的含量较高。

断裂构造是岩浆及热液运移的主要通道和岩体，矿化赋存的场所，因此可以造成断裂带及其附近某些元素富集，也可反映在水系沉积物中。如赣东北一些北东向断裂附近水系沉积物中出现Ni的高含量带，呈线状分布，它反映有基性、超基性岩分布的断裂带的存在。

第五章　水文地球化学测量

水文地球化学测量是对天然水（包括地下水和地表水）中元素的含量，pH 值、Eh值等进行系统的测定，研究它们在天然水中分布分配变化的规律，以发现其中与矿有关的地球化学异常来找矿，以及解决其它问题。

第一节　天然水正常的化学成分

天然水的化学成分据现在分析技术水平能检出的元素有六十种，其中：

一、主要离子

K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、H^+、及Cl^-、SO_4^{2-}、HCO_3^-、OH^-，它们的含量决定水的“矿化度”（天然水中溶解各种物质的总量）的主要成分。

二、次要离子

NH_4^+、NO_2^-、NO_3^-、Br^-、I^-、F^-及各种金属离子（如Cu、Pb、Zn、Co、Ni、U等的离子），重金属含量一般为$n\times10^{-7}$—$n\times10^{-5}$ g/L，稀有元素更少。U为5×10^{-6}g/L。

三、气体成分

O_2、N_2、CO_2、H_2S、CH_4、He、Rn等。

此外，水中还含有有机物、细菌和胶体颗粒。

天然水中的各种元素主要由岩石风化后带入（其它来源有大气降水、生物、火山作用、岩浆热液等），而各种元素从岩石中带出的能力是不同的，也就是说它们迁移到水中的能力是不一样的。这种能力往往用水迁移系数K_x来表示。

$$K_x=\frac{\text{水干渣中的含量}}{\text{流域区岩石中该元素的平均含量}}$$

K_x值越大，该元素的水迁移能力越强。

〔注：Б. Б. 波雷诺夫提出的水迁移系数计算公式为：

$$K_x=\frac{m_x\times100}{a\times n_x}$$

式中：　m_x——元素x在河水中的含量，以mg/L表示；

a——含于水中的矿物质残渣的总量，以mg/L表示。

n_x——元素x在汇水区岩石中的平均含量（%）。

上述计算公式后经A. И. 彼列尔曼等改进，m_x仍为元素x在河水中的含量（mg/L），a采用500mg/L，n_x取该元素的克拉克值。〕

A. И. 彼列尔曼在计算和比较各种元素K_x值的基础上，确定了不同环境中元素表生水迁移能力的顺序（表5—1）。

表5—1反映了在风化过程中元素随水迁移的一般规律。

以上所说的是无矿地段天然水的化学成分而有矿地段天然水的化学成分却与之有显著

的不同，即有水晕的形成。

表 5—1　表生带不同环境中元素的水迁移能力

迁移强度	氧化环境	迁移相对性	强还原环境（含H_2S）
	1000　100　10　kx　0.1　0.01　0.001	←弱　→强	1000　100　10　kx　0.1　0.01　0.001
很强	S、Cl、B、Br、I	Cl、Br、I	Cl、B、Br、I
强	Ca、Na、Mg、F、Sr、Zn、U、Mo、Se	Ca、Mg、Na、F、Sr Zn、U	Ca、Mg、Na、F、Sr、
中等	Si、K、Mn、P、Ba、Rb、Ni、Cu、Li、Co、Cs、As、Tl、Ra	Si、K、I Ni、Cu、Co	Si、K、P、Rb、Li、Cs、Tl、Ra
弱和很弱	Al、Fe、Ti、Zr、Y、Nb、TR、Th、Be、Ta、Sn、Hf、Pd、Ru、Rh、Os、Pt	Al、Ti、Zr、Nb、Ta、Sn、Hf、Pt	Al、Ti、Zr、Y、Zn、Ni、Cu、TR、Nb、Co、Se、Re、Ta、Sn、U、Mo、Hf、Se、Pd、Ru、Rh、Os、Pt

第二节　水　　晕

一、形成

矿体及其原生晕、次生晕中的元素经地表水和地下水的作用，它们中一些可溶性元素转入水中，使水中某些元素含量增高，或者水的其它化学成分发生变化（如pH降低）等，即形成水晕。

水晕形成时元素转入天然水中的作用有：

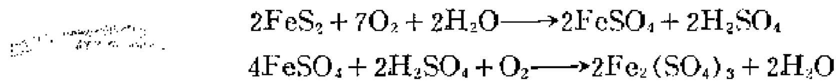
（一）溶解

有些矿床中的成矿元素及其伴生元素容易溶于水，如盐矿中的K^+、Na^+、Cl^-、Br^-、I^-等很易溶于水。

（二）氧化

有些矿床中成矿元素及伴生元素不易溶于水，但在表生带经过氧化后，却能生成易溶于水的产物。如金属硫化矿床中的许多金属硫化物（如Fe、Cu、Pb、Zn、Co、Ni、Mo、

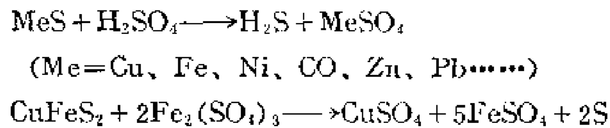
Cd、Sb、Bi、Ag、Hg的硫化物）在水中是很难溶的。在表生带经水和游离氧的作用，能生成可溶性的硫酸盐和硫酸。例如：



$$2FeS_2+7O_2+2H_2O\longrightarrow 2FeSO_4+2H_2SO_4$$

$$4FeSO_4+2H_2SO_4+O_2\longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3+2H_2O$$

生成的硫酸和硫酸铁是重要的溶剂，与金属硫化物反应，可使它们转变成可溶性硫酸。如：

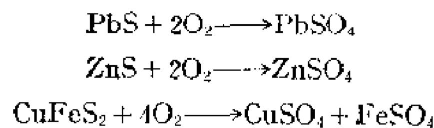


$$MeS+H_2SO_4\longrightarrow H_2S+MeSO_4$$

(Me=Cu、Fe、Ni、CO、Zn、Pb……)

$$CuFeS_2+2Fe_2(SO_4)_3\longrightarrow CuSO_4+5FeSO_4+2S$$

方铅矿、闪锌矿、黄铜矿与氧作用也能生成硫酸盐：



$$PbS+2O_2\longrightarrow PbSO_4$$

$$ZnS+2O_2\longrightarrow ZnSO_4$$

$$CuFeS_2+4O_2\longrightarrow CuSO_4+FeSO_4$$

此外，硫氧细菌（*Thiobacillus*）能将硫化物氧化为硫酸盐。

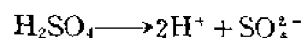
处于表生带的铀矿床中的晶质铀矿和沥青铀矿，在含H_2SO_4和O_2的水作用下能被氧化，生成可溶性的铀酰硫酸盐。如：



$$UO_2+H_2SO_4+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow UO_2SO_4+H_2O$$

许多金属硫酸盐在水中具有很大的溶解度（表5—2），这些金属以离子（或络离子）转入水中，并且使水中富含SO_4^{2-}。

硫化矿床氧化后生成的硫酸在水中亦可发生分解，生成H^+和SO_4^{2-}，使水中H^+和SO_4^{2-}增多：



$$H_2SO_4\longrightarrow 2H^++SO_4^{2-}$$

表 5—2 若干金属硫酸盐的溶解度

硫酸盐	溶解度（g/L）	温度 ℃
$ZnSO_4$	531.2	18
$MnSO_4$	393.0	25
$NiSO_4$	271.8	22.6
$CoSO_4$	265.8	20
$CuSO_4$	172.0	
$FeSO_4$	157.0	20
UO_2SO_4	148	
Ag_2SO_4	7.7	17
$PbSO_4$	0.04	18

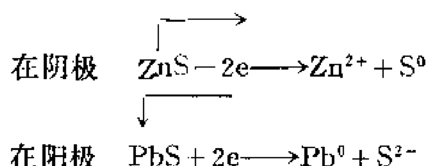
（三）电化学溶解

每一种金属硫化物同水溶液（包含有金属离子）的接触界面处都造成一种电位差，与金属的电极电位相类似（产生于金属与其盐溶液之间的电位叫做金属的电极电位）。不同的硫化物与水溶液之间产生的电极电位是不同的，有的高、有的低。常见的金属硫化物电极电位的大小如下：

电极电位（高→低）：

- 高 白铁矿
- 黄铁矿
- 黄铜矿
- 磁黄铁矿
- 毒　砂
- 镍黄铁矿
- 方铅矿
- 辉钼矿
- 低 闪锌矿

因此处于溶液中的任何两种硫化物都构成一个特殊的原电池。电位低的硫化物容易失去电子构成阴极，在这里金属离子转入溶液中；而电位高的硫化物则得到电子构成阳极，金属离子变成原子停留在阳极。结果使电位低的硫化物加速氧化和溶解，同时又使电位高的硫化物的氧化受到阻碍。例如在方铅矿—闪锌矿组合中，ZnS电极电位较低，成为阴极，PbS电极电位较高，成为阳极。



在阴极　$ZnS - 2e \longrightarrow Zn^{2+} + S^0$

在阳极　$PbS + 2e \longrightarrow Pb^0 + S^{2-}$

这样Zn^{2+}进入溶液，而Pb则停留在阳极。

这种电化学溶解作用在实验室的试验得到证明。如果将方铅矿与黄铁矿粉末一起置于水中，铅在溶液中的含量高达50mg/L，铁含量很少，甚至趋于零。而只有方铅矿一种粉末进行溶解时，水中含铅仅4mg/L；只有黄铁矿粉末进行溶解时，铁含量可达2mg/L。如果将方铅矿、闪锌矿、黄铜矿及黄铁矿混合在一起置于水中，溶液中含Cu、Pb、Zn，不含Fe，而且Cu含量不大，不超过0.2mg/L；Pb 1.4mg/L；Zn为10mg/L。说明电极电位愈低的硫化物溶解的数量愈大。试验前后溶液的pH，SO_4^{2-}含量无变化或变化很小。

试验还表明，这种电化学溶解不仅在中性溶液中进行，在碱性（pH＝8.42）及酸性（pH＝2.3）介质中也同样发生，但在酸性介质中进行得特别强烈。并且不仅在氧化环境而且在还原环境都可进行。这就给水化学测量寻找未出露地表遭受氧化作用的深部矿体提供了依据。

电化学作用形成的水晕与硫化矿床氧化作用形成的水晕特征不同。硫化矿床氧化作用形成的水晕的特征：成矿主要元素及其伴生元素含量增高；SO_4^{2-}含量增高；pH降低；Eh增高（因溶液中存在Fe^{3+}/Fe^{2+}）。

电化学作用形成的水晕的特征：pH、SO_4^{2-}无明显变化；水中金属元素含量增高，且其量的多少取决于矿物的电极电位，电极电位低的含量较高。

（四）碳酸的作用

当地表水和地下水中含HCO_3^-、CO_3^{2-}时铀可以生成可溶性铀酰碳酸盐络合物，如$Na_4[UO_2(CO_3)_3]$溶解度达74g/L。

（五）生物的作用

腐殖质与许多金属能生成可溶性腐殖质酸络合物。如铀酰与腐殖酸作用能生成可溶性

腐殖酸络合物$Na_4[UO_2(C_nH_n \cdot CO_3)_{1-3}]_m$、$Na_4[UO_2(C_nH_n \cdot COO)_n]$。此外一些细菌的作用，可使某些金属溶解。据报导金可由某些细菌的作用使其溶解于水中。

（六）胶体的作用

一些成矿元素及其伴生元素在表生带可以胶体的形式存在于水中。如铀可生成$[UO_2(OH)_2]$胶体，带负电荷（在水的pH=5时稳定）。

通过以上各种作用形成的水晕，随着地表水和地下水的流动可带入河流，井泉和湖泊中，也可在钻孔和坑道出水点中被发现（图5—1）。

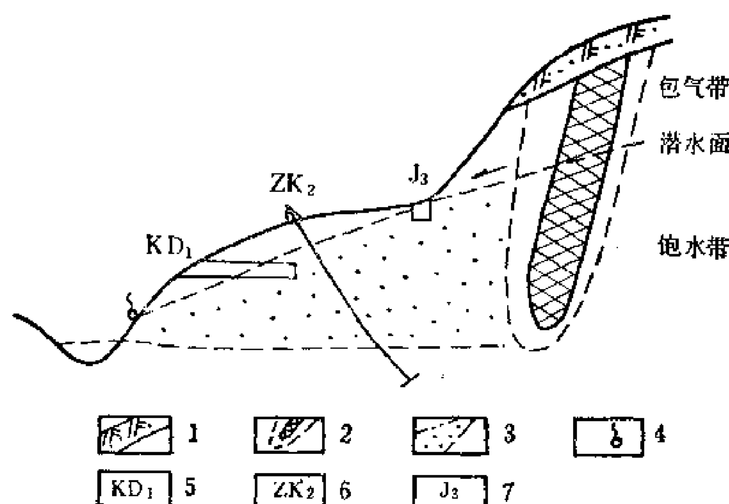


图 5—1 水晕出现位置示意图

1—浮土；2—矿体及原生晕；3—水晕；4—泉；5—坑道及编号；6—钻孔及编号；7—井及编号

二、特征

（一）组分特征

1．金属硫化物矿床的水化学标志

（1）水中主要成矿元素及其伴生元素含量增高，高出背景几倍到几十倍，甚至数百倍（表5—3）。

表 5—3 我国南方某些无矿地区及流经矿体的水中金属元素的含量（g/L）

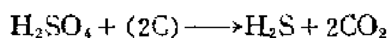
据《水文地球化学找矿法》

元素	背景水	异常水
Cu	$n\times10^{-6}$—$n\times10^{-5}$	$n\times10^{-6}$—$n\times10^{-1}$
Pb	$n\times10^{-6}$	$n\times10^{-5}$—$n\times10^{-3}$
Zn	$n\times10^{-6}$—$n\times10^{-5}$	$n\times10^{-5}$—$n\times10^{-2}$
Mo	$n\times10^{-7}$—$n\times10^{-6}$	$n\times10^{-5}$—$n\times10^{-4}$
As	$n\times10^{-6}$—$n\times10^{-5}$	$n\times10^{-5}$—$n\times10^{-4}$
Ni	$n\times10^{-6}$—$n\times10^{-5}$	$n\times10^{-6}$—$n\times10^{-2}$

（2）水中SO_4^{2-}含量及SO_4^{2-}/Cl^-比值高

由于金属硫化物氧化产生大量的可溶性硫酸盐及硫酸，因而使中SO_4^{2-}大大增加，可超过正常水中含量的20—30倍，但如果这种异常水与含有机物或碳氢化合物的水相混合，则

会发生去硫作用，被还原生成H_2S，使SO_4^{2-}的含量降低，甚至使异常消失。



$$H_2SO_4 + \underset{\text{有机化合物}}{(2C)} \longrightarrow H_2S + 2CO_2$$

SO_4^{2-}的高含量有时是由含硫酸盐（如$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）的岩石和土壤产生，与矿无关。这种情况下Cl^-也随之增大，因此SO_4^{2-}/Cl^-比值变化不大，而硫化矿床氧化时水中SO_4^{2-}增加，Cl^-含量却不增加或增加很少。这样SO_4^{2-}/Cl^-比值显著增高，可以作为硫化矿床存在的标志。通常$SO_4^{2-}/Cl^- \geqslant 2$时，就是异常。

（3）pH值降低

由于硫化矿床氧化生成大量的硫酸，使H^+浓度增高，pH值降低，较正常值降低1—2。一般天然水pH＝7，石灰岩地区天然水pH＝8，潮湿地区和富含有机质的天然水pH＝6.5，因此不同地区pH值的背景是不同的，判断异常时要根据当地的背景决定。

对于上述水晕中的组分由于其在水中的稳定性不同，形成异常的特点也不同。因而可将水晕的组分分为：

在天然水中聚集的组分（如Zn、SO_4^{2-}）。它们在岩石中分布广泛，在水中稳定，形成异常范围宽广，有时远离矿体含量且有增高的现象（图5—2）。

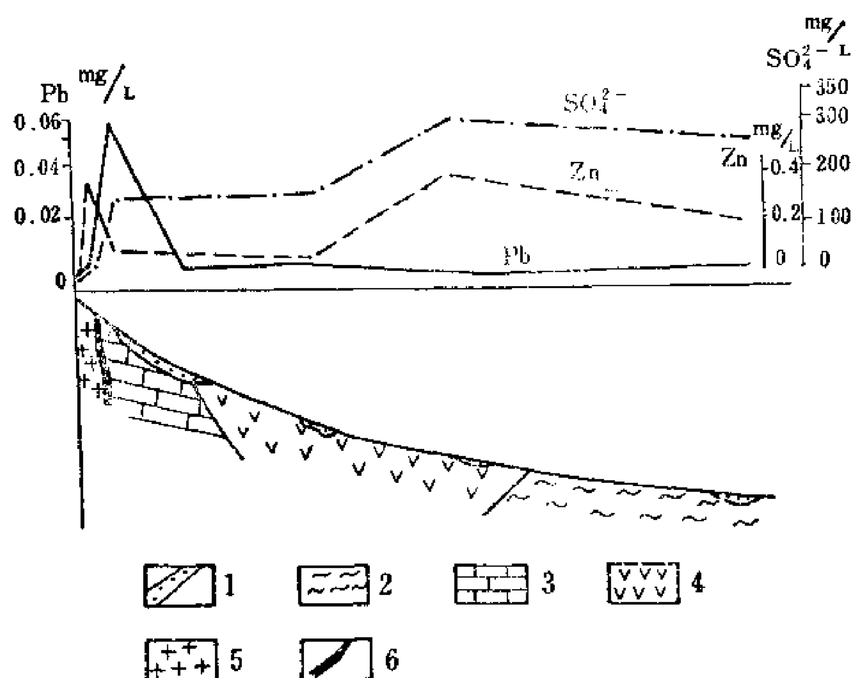


图 5—2 SO_4^{2-}、Zn、Pb的水晕图

1—浮土；2—页岩；3—石灰岩；4—凝灰岩；5—花岗闪长岩；6—矿体

在天然水中不分散的组分（如Mo、Cu）。它们在水中较稳定，在矿体周围能形成一定规模的异常。

在天然水中分散的组分（如Pb）。在水中稳定性小，易生成难溶化合物沉淀，因而迁移距离不远，可作为近矿指示元素。类似铅的可能还有Sn、As、Ag等。

2. 盐矿床的水化学标志

（1）岩盐矿床

①出现高矿化度的碳酸盐、硫酸盐或氯化物型水；

②出现Cl^-、Br^-、I^-、SO_4^{2-}等的异常，异常高出背景4—5倍，

（2）钾盐矿床

据我国云南找钾盐矿的经验，钾盐矿的水化学标志为：

$\frac{K\times10^3}{Cl}$　石盐岩溶滤水＜2；含钾石盐岩溶滤水2—10；钾石盐溶滤水＞10，

$\frac{Br\times10^3}{Cl}$　此值为0.33—0.38的盐泉、卤泉就是找钾盐远景区。

$\frac{\frac{1}{2}mMg^{2+}}{Cl}$　（或$\frac{Mg\times10^2}{Cl}$）0.013—0.045

$\frac{mNa^+}{mCl^-}$　（或$\frac{\Sigma Na}{\Sigma Cl}$）＜0.98

$\frac{K\times10^3}{\Sigma盐}$＞5，含钾盐层溶滤水；Σ盐＞10，钾石盐溶滤水。

（注m为一价阳离子毫克摩尔数）

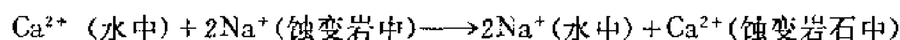
钾盐矿床的这些水化学标志是由盐类沉淀的地球化学所决定的：当海水由于蒸发作用浓缩时，首先沉淀的是溶解度低和海水中浓度高的Ca^{2+}、CO_3^{2-}、Na^+、Cl^-等。K^+、Br^-、Mg^{2+}等残留在母液中。钾盐矿床只能在大量盐类结晶之后沉淀。因此，钾盐矿的水化学标志常用K/Cl，Br/Cl、Mg/Cl等比值作标志。

3．热液铀矿床的水化学标志

水中（U、Ra、Rn、He）含量增高，其次伴生组分SO_4^{2-}、Mo、Ni、Co、Zn、Cu、Pb等含量增高，pH值降低。

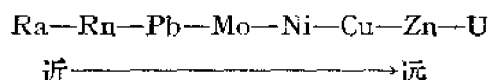
放射性同位素$^{234}U/^{238}U\leqslant1.5$；$^{226}Ra/^{228}Ra\geqslant2$；$^{230}Th/^{232}Th>20$。

另外，蚀变围岩中的组分形成的水化学异常亦可成为找铀矿的标志。如某矿区位于燕山晚期花岗岩与片麻岩的混合岩带，铀矿化主要赋存于钾、钠长石交代岩理，经大量取样证实，地下水中K^+、Na^+相对含量增高的地区，并出现Ca^{2+}含量减低，对寻找铀矿化有利。Ca^{2+}含量减低是由于Ca^{2+}与蚀变岩石中的Na^+（K^+）发生了显著的离子交换作用。



Ca^{2+}（水中）$+2Na^+$（蚀变岩中）$\longrightarrow 2Na^+$（水中）$+Ca^{2+}$（蚀变岩石中）

根据现有资料，在同一铀矿区的氧化带，指示元素离开铀矿体的水迁移距离一般顺序是：



Ra—Rn—Pb—Mo—Ni—Cu—Zn—U

近————————→远

4．石油天然气田的水化学标志

H_2S、CH_4、NH_4^+、CO_2、B、Br、I的含量增高。

（二）水晕的动态特征

由于矿体产出条件不同，其水晕常随季节性的变换而呈现出不同特征。

1．矿体位于包气带，水晕只在降雨融雪期、包气带有下渗水通过时形成。并在降雨

后期或降雨后一定时期出露地表；在干旱期，包气带下渗水不存在时，水晕消失。降雨到出现水晕的间隔时间决定于水晕出露点到矿体的距离和岩石透水性的大小，这种水晕称暂时型水晕（图5—3）。

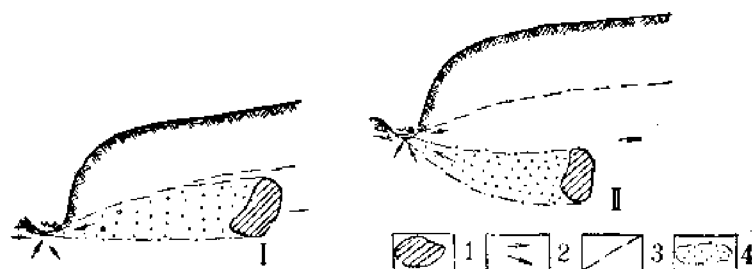


图 5—3 矿体埋藏高于地下水面时所形成的暂时型水晕
a—包气带有水时的情况；b—包气带无水时的情况
1—矿体；2—包气带中水的渗入；3—地下水运动方向；4—地下水面；5—渗入时异常的产生；6—异常水

2．矿体一部分位于潜水面之上，一部分位于潜水面之下，这时水晕可常年被发现，但强度随季节明显波动。这是由于平时水晕中元素由潜水面以下的矿体供给，形成常年存在的水晕（图5—4b）。而当降雨融雪时，暂时下渗水又从包气带矿体中淋溶出大量元素，带入饱水带，叠加在平时的水晕之上。这种水晕称波动型水晕（图5—4a）。

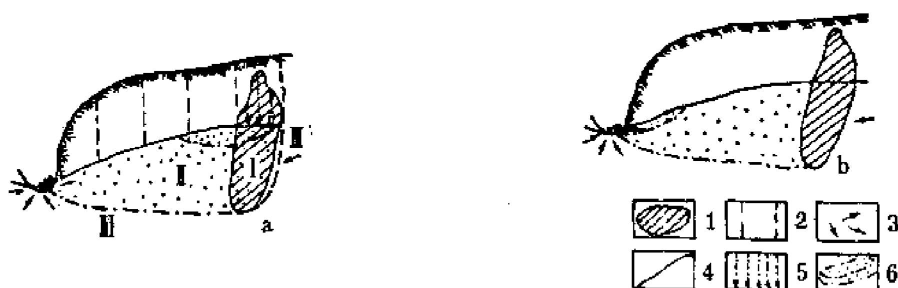


图 5—4 矿体部分埋藏于饱水带时形成的波动型水晕
I—矿体水；II—异常水范围；III—水文地球化学背景
1—矿体；2—水的渗入；3—地下水运动方向；4—地下水面；5—渗入时产生的异常；6—不同浓度的异常水

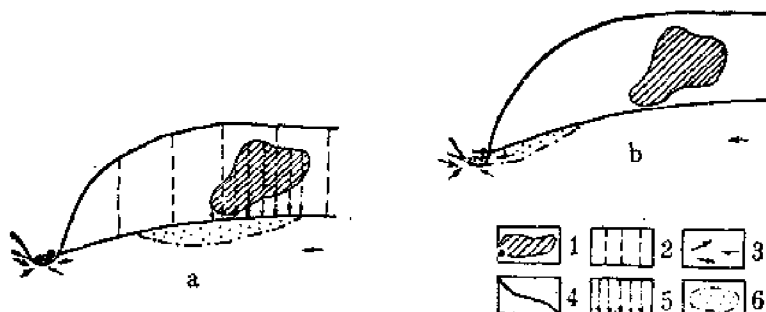


图 5—5 矿体在饱水带的位置不同而形成的稳定型水晕
（图5—3、5—4、5—5据《放射性水文地质学》）
a—近地下水面，b—埋于深饱水带中
1—矿体；2—地下水运动方向；3—地下水位；4—水异常范围

3．矿体位于潜水面以下的饱水带中。当矿体接近潜水面时，只要见地下水就能发现水晕，且水晕中元素含量一年内变化微弱，比较稳定，故称稳定型水晕（图5—5a）。当矿体埋藏在很深的饱水带中时，水晕难以泉水出露，有时在河水中能发现其弱异常（图5—5b）。

三、控制因素

水晕形成和产出的控制因素有：

（一）原生矿物的性质

主要是指原生矿物在表生带中遭到风化作用后，其中元素转入地表水和地下水的能力。

例如Cu、Zn、Ni、Co、Ag、Pb等金属的硫化物氧化后生成的硫酸盐能不同程度的溶于水中。在氧化带中Mo可以$[MoO_4]^{2-}$、U可以UO_2^{2+}或其它络离子存在于水溶液中，它们随着地表水或地下水迁移，在矿床周围的天然水中形成水晕。

以氧化物为主的一些金属矿床，如Fe、Cr、W、Sn、Nb、Ta、TR等的简单氧化物和含氧盐、在氧化带较为稳定，它们在水中的溶解度极低，一般不易在矿床周围天然水中形成明显的水晕。

（二）天然水的物理化学条件（如pH值，Eh值及成分等）

它影响元素在水中的溶解迁移或沉淀。

（三）气候、季节、地形、围岩的性质：

气候、季节、地形、围岩的透水性决定了水交替作用的强弱。一般地说气候潮湿、雨季、地形切割剧烈，岩石透水性好，水的交替作用就强，反之就弱。

微弱的水交替，使元素溶于水的能力变弱，元素含量较高，但水晕范围较小。

强烈的水交替，会使溶于水中的元素被稀释。所以过强过弱的水交替都不利于水化学异常的形成。

此外围岩的化学活泼性亦有重要影响，围岩化学活泼性大容易使元素发生沉淀，如在碳酸盐地区就不利于许多元素（除U以外）水晕的发育；反之，砂岩地区，则有利于水晕的生成。如湖南源陵火场地区铜矿产于寒武系白云质灰岩中，矿体周围无水晕；东江地区，铜矿体产于第三系砂岩中，矿体上部呈现清晰的铜的水晕。

（四）水文地质条件

地下水的补给、径流、排泄条件，控制了水晕与矿体的相对位置。在地下水排泄区发现的水晕，其矿体可能位于地下水的补给区，或地下水流经的途中。

第三节　水文地球化学测量的适用条件和作用

水文地球化学测量适用于地形切割较强或中等、水系发育、特别是水系受地下水补给的地区。

地形平坦，水系不发育或水系完全由地表水补给的地区，应用效果不佳。

水文地球化学测量的作用：可用于普查、详查和勘探各阶段寻找盲矿和被疏松层覆盖的矿体。目前主要用于寻找金属硫化矿床、盐矿、铀矿及石油天然气等。此外，用于地震预报等。

下面介绍几个实例：

一、寻找盲矿

（一）寻找斑岩铜矿

如德兴斑岩铜矿，它分A、B、C、三个矿区。B矿区为古人开采过的老矿山，解放后进一步探明为大型铜矿。

1957年江西省铜矿大队和第一物探大队对矿区外围开展普查找矿，在B矿区东南的A区，地形陡峻，植被覆盖，地表找矿标志少见。土壤测量发现Cu异常，后探明为具有工业价值的铜矿床。在B矿区西北的C区地质观察发现了与B矿床相似的花岗闪长斑岩及围岩蚀变，未见矿化，先进行土壤测量，后又进行岩石地球化学测量（先以500×100m网度，后加密至100×10m），在小浅井取基岩样。在花岗闪长斑岩体的范围内，原生晕中Cu含量为200—300ppm，在其接触带附近有高含量（300—500ppm）出现。结合B区成矿地质特点，在斑岩体边缘部分进行钻探，仅探得零星的铜矿化，于是该区是否有工业矿体存在引起了争论。

1958年在矿田（A、B、C三区）范围内进行了水文地质化学测量的试验，水样一般采自地表溪水，少数取自钻孔涌水及矿坑水。采样工作大致在一个季节内完成，且雨后不采样。分析项目为Cu、Mo、SO_4^{2-}、Cl^-及pH值，测定的背景值和异常界限值如下(表5—4)。

表 5—4 江西德兴斑岩铜钼矿床水化学找矿指标

（据江西省铜矿大队和第一物探大队）

指标 / 异常分级	Cu (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	Mo (mg/L)	SO_4^{2-}/Cl^-	pH
背景值	0.00—0.02	0.03—1	0.00	<1	>7
弱异常	0.02—0.5	1—50	0.001—0.005	>1	~7
中级异常	0.5—1	50—100			7—3
强异常	>1	>100			<3

矿田水化学找矿结果，发现三处Cu、SO_4^{2-}、pH值的异常区，即A、B、C三处（图5—6）。B、A两异常已探明有工业矿体。

C区位于B区北西1.5km。流经B矿床的河流，在矿体附近Cu含量显著增高，达0.67—1.29mg/L，这一含量级沿河谷延续2km，反映了B区矿体所在位置，向下游Cu浓度显著下降至0.06mg/L，但在C区附近又有Cu浓度为0.94—1.55mg/L再次升高的异常。延伸达1km，并同时出现SO_4^{2-}、pH的异常（图5—6）。

经对B矿床主要水流两侧支沟的水化学异常的详细研究，发现含量高低与矿体及围岩蚀变有一定的关系。即距矿体500m（强蚀变带）的范围内，Cu浓度为0.30—1mg/L，距矿体500—1000m（弱蚀变带）的范围内，Cu浓度降为0.03—0.06mg/L，再向外1000—2000m（未蚀变地区）Cu浓度降到0.01—0.03mg/L。

铜矿床普遍发育黄铁矿化，使水系中SO_4^{2-}含量较高，一般含量为10—100mg/L，最低为0.81mg/L，高者可达360.80mg/L，此外，矿床外围存在黄铁矿脉，因而也出现局部SO_4^{2-}含量增高的地段，在矿床蚀变带的范围内，水系中pH<7，Cu富集在pH值为5—7的

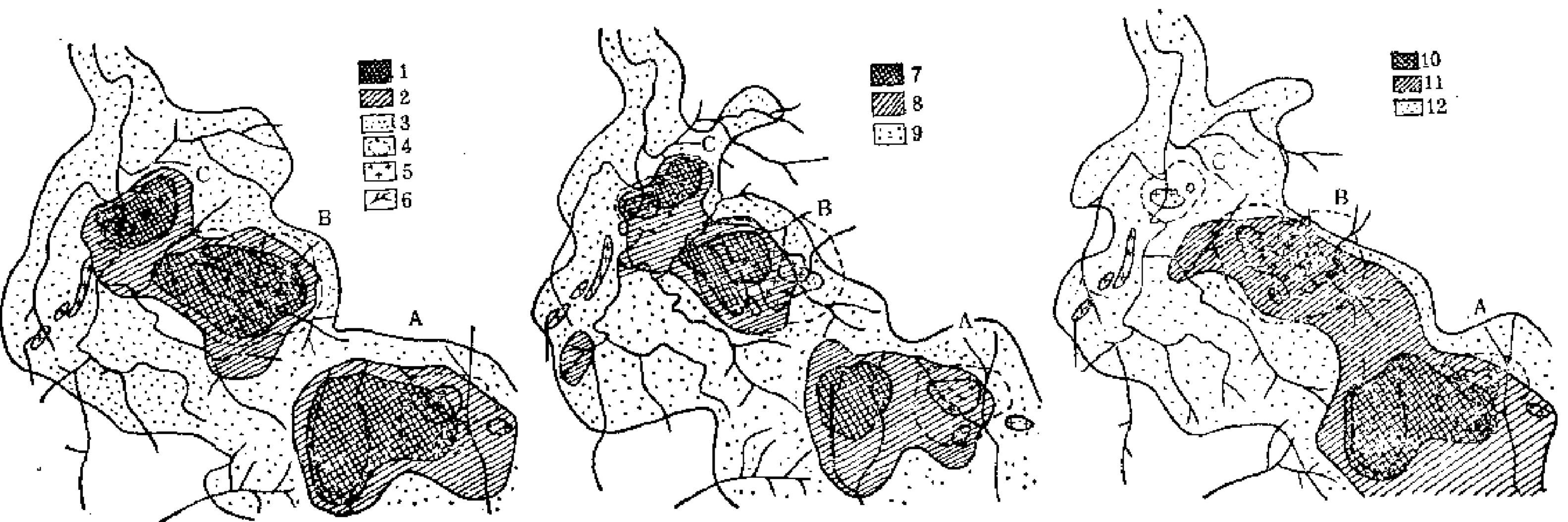


图 5—6　江西某斑岩铜钼矿的水化学异常

（据江西省第一物探大队）

a—铜异常；b—SO_4^{2-}异常；c—pH值异常

1—铜含量>1mg/L；2—铜含量0.5—1mg/L；3—铜含量0.02—0.5mg/L；4—矿体界线；5—花岗闪长斑岩；6—水系；7—SO_4^{2-}含量>100mg/L；8—SO_4^{2-}含量50—100mg/L；9—SO_4^{2-}含量1—50mg/L；10—pH值<3；11—pH值3—6；12—pH值7—8

水流中。Cu含量高则pH值低，B矿床工业矿体出露及强蚀变范围内pH值小于6，所以酸性水是良好的找矿标志。

综上所述，一般水流中Cu浓度高，SO_4^{2-}高，而pH值低是指示Cu矿体存在的明显标志。若SO_4^{2-}特高，而Cu相当低，则指示有黄铁矿的存在。所以上述C区Cu及SO_4^{2-}的再次增高，pH降低，特别是Cu、SO_4^{2-}高含量出现在C区一些支流中，无疑反映了又一Cu矿床的存在。

若将C区的次生晕与B、A矿床加以对比，可以看出C区Cu异常一般较低，在200—300ppm之间（A区次生晕有高达1000ppm以上）。C区的原生晕中Cu含量为200—500ppm，仅略高于次生晕，说明C区矿体埋藏比较深。

最后按水化学异常及围岩蚀变范围布置了钻探工程，在深部50—500m以下揭露一个大型铜矿床。因此，当矿体埋藏更深，土壤和岩石中的异常均很微弱，而水文地球化学测量能取得独到的效果。

（二）寻找盐矿

江西九〇九队在赣南某盆地找盐，进行了1:5万的地质填图，同时进行了水文地球化学测量，并先后开展了重力测量和电测深工作。

水样采集是在6—8月旱季完成。对上升泉和盐泉进行全分析，取样体积为2000mL。对下降泉和水井只作简易分析，取样体积为1000mL。

水文地球化学测量结果，得出该区Cl^-背景值10mg/L，异常下限20mg/L。依据Cl^-含

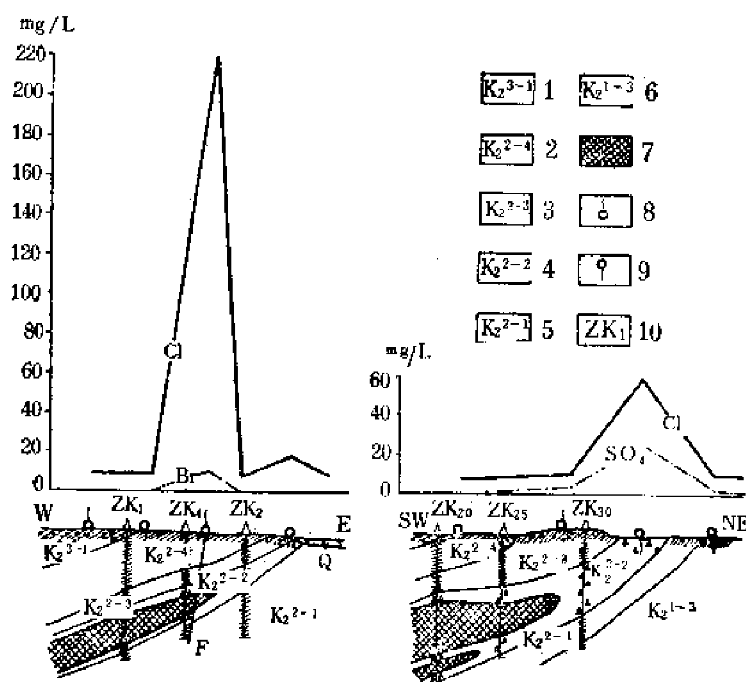


图 5—7 江西某盐矿水化学异常剖面图

（据江西九〇九队）

1—紫红色泥岩；2—灰绿色，夹紫红色泥岩、夹泥灰岩、底部夹泥砾岩；3—紫红色夹灰色泥岩；4—灰色泥岩、泥砾岩夹两层盐岩；5—灰色、紫红色泥岩及钙质泥岩；6—紫红色泥岩与灰色泥岩互层；7—岩盐矿体；8—上升泉；9—下降泉；10—钻孔及编号

量圈出了两个异常（图5—7Ⅰ、Ⅱ）。

Ⅰ号异常：位于周田组的新圩段地层中。井泉出露于近南北向压扭性断裂上，属含盐上升泉水。Cl^-含量220mg/L，Br^-含量0.5mg/L，$\frac{Br^- \times -10^3}{Cl^-}>300$，$I^-$含量0.5mg/L，$SO_4^{2-}$含量35mg/L，溶解固形物＞400 mg/L，pH5—6。

根据上述异常特点，结合所处的地质构造条件（此处接近盆地的沉降中心），以及物探资料（此处出现负重力异常，电测深曲线为高电阻率位置），推测很可能系地下水通过盐矿层形成的水晕。

Ⅱ号异常：出现在周田组的小田段地层的下降泉中。在地表见有大量的石盐假晶和盐溶泥砾岩。井泉水位变化大，水中Cl^-含量48—62mg/L，SO_4^{2-}含量3—27mg/L。

根据异常较弱，地质上异常位于含盐地层中，推测该层位可能有盐矿存在。

钻探验证结果，Ⅰ号异常施工Zk_1，结果打到150m厚的岩盐层。

图 5—8　某地区综合异常图

1—花岗岩；2—断裂；3—水系及流向；4—铀水晕（g/L）；5—氡水晕（埃曼）；6—锌水晕（g/L）；7—钼水晕（g/L）；8—伽玛异常点

（三）寻找铀矿

我国北方某中低温热液铀矿床，矿化赋存于斑状黑云母花岗岩及其外接触带的中石炭纪浅变质岩系中。铀矿石内常见有黄铁矿、黄铜矿、辉钼矿、方铅矿和闪锌矿。其中锌与铀关系密切，锌与铅的比值大于1.2时，铀矿化较好，铜与铀呈正向变化趋势。

在已知矿体周围（取钻孔水或坑道水）试验，获得U、Rn、Zn、Cu、Mo水晕，U、Zn迁移最远，晕的范围大，Cu、Mo晕仅出现在矿体附近。

后在外围15km²面积上进行了试验性生产，对测区所有地下水出露点及部分地表溪流系统取样结果，共发现了13个锌、钼晕，并与铀、氡水晕及构造符合，它们共同组成了三个U、Rn、Zn、Mo和伽玛综合异常区（图5—8）。

表 5—5　某铀矿区水化学异常验证结果

异常编号	U (g/L)	Rn (埃曼)	Zn (g/L)	Mo (g/L)	岩石γ强度	揭露情况
911	5×10^{-6}	100	1×10^{-4}	1×10^{-6}	1000	见矿
243	1×10^{-3}	1400	1.5×10^{-4}	5×10^{-6}	3300	五个浅孔中三个见异常
242	1×10^{-3}	100	5×10^{-5}	1×10^{-5}	800	未揭露

对其中的两个异常区用浅钻进行了验证，结果见表5—5。

二、预报地震

地壳中构造运动宁静时，地下水中某些气体组分含量变化不大，但是在构造运动将要发生时，则会发生急剧的变化。

例如：1966年苏联塔什干地震期间观测钻孔中水的氡含量增高了12倍，氦增高了3倍。1975年2月我国辽宁海城发生7.3级地震前，离震中70km的某观察点水中氡的含量激烈增高（图5—9）。

因此，系统观测地下水成分的变化，可预报地震的发生。

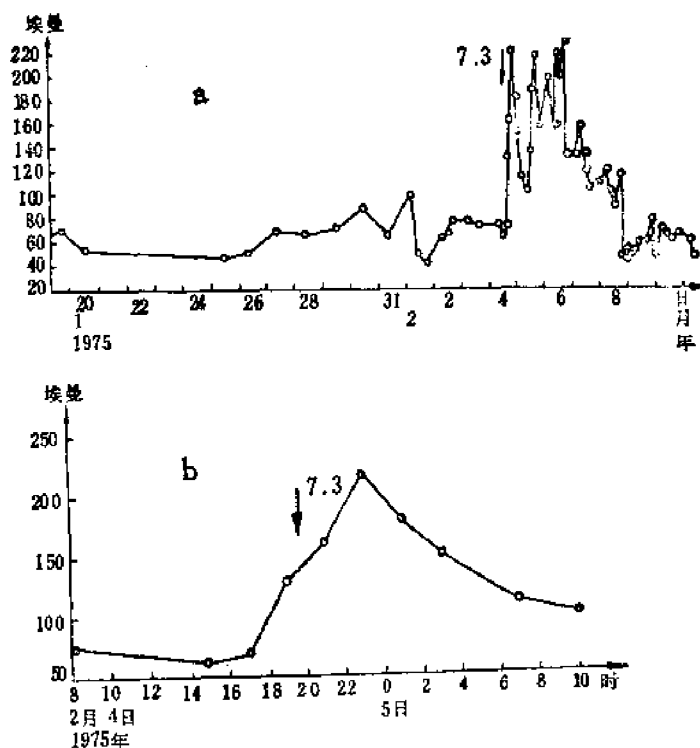


图 5—9 海城地震前后某观测点水氡曲线变化

a图为按日计算的一、二月间的埃曼浓度变化图；b图为按时计算的临震前后两日的埃曼浓度变化图

第六章　气体地球化学测量

气体地球化学测量是对土壤空气和大气中的某些气态的元素及化合物进行系统的测定，研究它们分布、分配和变化规律，以发现与矿有关的气体地球化学异常来找矿，以及解决其它一些问题。

气体地球化学测量按其测量的位置和对象不同分为：

土壤气体测量：抽取土壤中的气体进行分析；

地面气体测量：将灵敏而稳定的仪器装在汽车上，在合适的地形条件下，沿地面对空气成分进行分析；

航空气体测量：由装有高灵敏度仪器的飞机对大气成分进行分析。

气体地球化学测量用于寻找非放射性的金属矿产，国内外是五十年代即开始试验。近十多年其发展较为迅速。它是寻找埋藏在地下的盲矿和被疏松层覆盖矿体的一种重要手段。特别是当地表被厚层风积物、冲积物、洪积物和冻碛物等外来物覆盖，其它方法难以奏效时，气体测量更具有明显的效果。它除了用于找金属矿，也用于寻找石油、天然气、煤田和地热。气体测量还可用于发现隐伏的断裂构造以及地震预报。气体测量方法简便，速度快。尤其是航空气体测量的发展，将为快速扫面和通行困难地区的找矿工作提供十分有利的条件。因此，气体测量是一种很有发展前途的找矿方法。

第一节　气　体　异　常

一、形成

在化探中一些有意义的气体异常的形成归纳起来有以下几种情形。

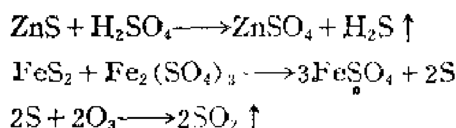
（一）热液成矿作用中形成的原生气晕

成矿热液是一种成分复杂的热水溶液，除了包含有许多成矿元素和伴生元素，还包含一些气体组分。根据矿物包裹体研究的资料，这些气体有水蒸汽 H_2S、CO_2、SO_2、HCl、CH_4等。成矿热液运移过程中，在有利条件下形成各种元素的矿床。在矿床形成的同时，成矿热液中一些气体组分可以被封闭在矿石和围岩的孔隙内，形成原生气晕。如苏联乌拉尔的黄铁矿、多金属钛磁铁矿和金矿床中氮、二氧化碳、氢、甲烷、氩和氦在成矿过程中起了重要的作用，后来它们被封闭在矿石和围岩中；北高加索中部的一些黄铜矿矿床上，在矿体附近围岩中发现了浓度较高的H_2S的原生气晕；在克拉斯诺达尔的汞矿床发现CO_2和H_2的原生气晕，并且CO_2和H_2的浓度与岩石中汞含量成正比关系。这种原生气晕中的气体组分被通向地表的断层裂隙勾通时，或矿体和围岩在地表遭到破坏，就可释放出来聚集在土壤层中和逸散到大气中形成异常。

（二）在表生带中矿床经氧化还原和生物作用形成的次生气晕。

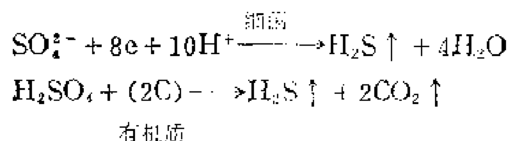
例如硫化矿床氧化可产生H_2S、SO_2和CO_2的气晕；在表生带硫化矿床中的黄铁矿氧化后可生成硫酸和硫酸铁，硫酸和硫酸铁作用于硫化物，则有硫化氢和二氧化硫的形成。

如：



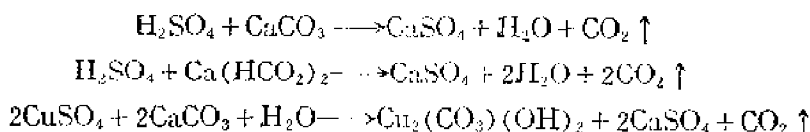
$$ZnS + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2S\uparrow$$
$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 3FeSO_4 + 2S$$
$$2S + 2O_2 \longrightarrow 2SO_2\uparrow$$

另外有机质和厌氧细菌的作用，也可以使硫酸根还原为H_2S：



$$SO_4^{2-} + 8e + 10H^+ \xrightarrow{细菌} H_2S\uparrow + 4H_2O$$
$$H_2SO_4 + \underset{有机质}{(2C)} \longrightarrow H_2S\uparrow + 2CO_2\uparrow$$

硫化矿床氧化后生成的硫酸或硫酸盐，如遇岩石或矿石中的碳酸盐矿物或地下水中的重碳酸盐便生成CO_2，如：



$$H_2SO_4 + CaCO_3 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$
$$H_2SO_4 + Ca(HCO_2)_2 \longrightarrow CaSO_4 + 2H_2O + 2CO_2\uparrow$$
$$2CuSO_4 + 2CaCO_3 + H_2O \longrightarrow Cu_2(CO_3)(OH)_2 + 2CaSO_4 + CO_2\uparrow$$

硫化矿床由上述氧化还原反应生成的H_2S、SO_2、CO_2常常聚集在矿体上方的土壤空气和大气中形成异常。

另一方面硫化矿床氧化过程中要消耗O_2，因而使这些矿床上方土壤空气和大气中O_2含量减少，使之低于区域背景。若取CO_2与O_2的比值，则是大大超过区域背景含量，而成为一个明显地指示硫化矿床存在的标志。

又例如汞气晕的形成。汞可存在于原始岩浆中，在岩浆结晶过程中，一部分汞可以类质同像的形式进入岩石中，形成高度分散；另一部分汞则聚集在热液中，在热液成矿作用中，高中温阶段汞不形成独立矿物沉淀，主要以内质同像或机械混入的形式进入到许多金属矿物和脉石矿物中。因此从高温到低温热液矿床往往都含有汞（表6—1）。

此外，许多热液矿床（如Fe、Sn、W、Au、Cu、Pb、Zn、Sb、Hg、U等）形成时，部分热液和汞蒸气可沿微裂隙扩散渗透数百米，甚至数公里远处生成范围宽广的汞的原生

表 6—1 某些矿物中汞的含量（ppb）

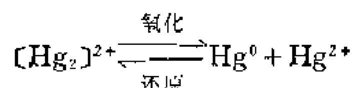
（据冶金部物探公司）

矿物	化学式	含量	矿物	化学式	含量
黝铜矿	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	100—1000	自然银	Ag	1—100
砷黝铜矿	$(Cu,As,Sb)xSy$	5—500	重晶石	$BaSO_4$	0.2—200
闪锌矿	ZnS	0.1—200	白铅矿	$PbCO_3$	0.1—200
雄黄	AsS	0.2—150	白云石	$(Ca,Mg)CO_3$	0.1—50
黄铁矿	FeS_2	0.1—100	萤石	CaF_2	0.01—50
方铅矿	PbS	0.04—70	方解石	$CaCO_3$	0.01—20
黄铜矿	$CuFeS_2$	0.1—40	菱铁矿	$FeCO_3$	0.02—30
斑铜矿	Cu_5FeS_4	0.1—30	石英	SiO_2	0.01—2
白铁矿	FeS_2	0.1—20	软锰矿	MnO_2	1—1000
磁黄铁矿	$Fe_{1-x}S$	0.1—5	褐铁矿	$Fe_2O_3\cdot nH_2O$	0.1—500
辉钼矿	MoS_2	0.1—5	赤铁矿	Fe_2O_3	0.02—0.05
毒砂	FeAsS	0.1—3	磁铁矿	Fe_3O_4	0.1—0.5
雌黄	As_2S_3	0.1—3	锡石	SnO_2	0.1—450
镍黄铁矿	$(Fe,Ni)_9S_8$	46	黑钨矿	$(Fe,Mn)WO_4$	0.1
自然金	Au	1—100	辉锑矿	Sb_2S_3	0.1—150

晕。

由于有机质、粘土和铁锰氢氧化物可大量吸附汞，因而在一些沉积矿床中（如铁、锰、煤）以及石油、天然气田中也伴生有汞。

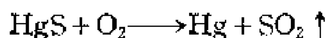
在表生带中，辰砂能溶于中性和酸性水中，在矿物中呈类质同像或机械混入物或被吸附的汞也都可以转入溶液。通常汞离子（Hg^{2+}）是汞在溶液中的稳定形式。但如果被某种物质（如Fe^{2+}及有机物等）还原成亚汞离子，就会发生不均衡反应，立即生成自然汞与汞离子以达平衡：



$$[Hg_2]^{2+} \underset{\text{还原}}{\overset{\text{氧化}}{\rightleftharpoons}} Hg^0 + Hg^{2+}$$

甚至在下渗的地下水中含有足够量的Fe^{2+}或有机质时，它能使原生硫化物中的Hg^{2+}变成Hg^+而有Hg^0从硫化物中析出。

辰砂氧化时也能生成自然汞



$$HgS + O_2 \longrightarrow Hg + SO_2 \uparrow$$

自然汞的挥发性强，即使在常温下亦可不断产生汞蒸气。

因此，在表生带中热液矿床和某些沉积矿床及其原生晕中的汞通过上述反应产生自然汞，并可不断释放汞蒸气到土壤空气中和大气中形成异常。

再如气态有机金属化合物或络合物异常的形成。一些金属（如Hg、As等）在表生带能与有机质形成气态的有机金属化合物或络合物。例如植物从含汞的土壤中吸收汞，通过新陈代谢，不断向大气排放汞的有机蒸气。这种有机汞蒸气在太阳光的照射下，能迅速转化成游离汞蒸气。因而在一些矿床的上方大气中形成有机金属化合物的气晕。

（三）由放射性元素衰变产生的气晕

在自然界，放射性元素或伴有放射性元素的矿床（包括其原生晕和次生晕）中的放射性元素，如U、Th等会产生放射性衰变现象。在衰变过程中生成氦气和氡气。这些氦气和氡气运移到地表，在矿体上方的土壤气和大气中形成气晕。

（四）由断裂构造形成的气体异常

在地壳中无论是由原始成矿热液中带来的气体组分，或是由矿床形成后遭受氧化还原作用以及放射性衰变产生的气体组分，它们可沿着断层和裂隙运移，如果当这种断裂延伸到地表时，就能在断裂上方的土壤气和大气中形成某些气体组分的异常，而断裂本身可以是不含矿的。其异常强度有时比矿体引起的异常值还高，但其宽度较窄（图6—1）。因此，气体异常能反映断裂构造的存在。

（五）由现代构造运动形成的气体异常

土壤和岩石中的气体分布与构造活动有密切关系。苏联一些研究者对一系列气体组分（如CO_2、CH_4、He、Rn和Hg）的长期观察结果表明，在构造活动相对静止时期，它们是稳定的，其流量和成分变化不大。然而，当出现构造活动时，气体的流量及其同位素组成都发生显著和快速的变化。例如1966年7月12日高加索北部某汞矿床，在地震时土壤中二氧化碳流量增高两倍（图6—2），同时，二氧化碳中碳的同位素组成发生变化，^{13}C的比例在地震那天从正常值2.92%下降到2.37%，观测点的地震强度为里氏震级4—5级。上述观测结果说明，气流随着岩石的动力负荷的增加而增长，在地震时达到最大值。因此，对于地震带内的气流和气体同位素作长期系统地观测，有助于预报地震发生的时间和位置。

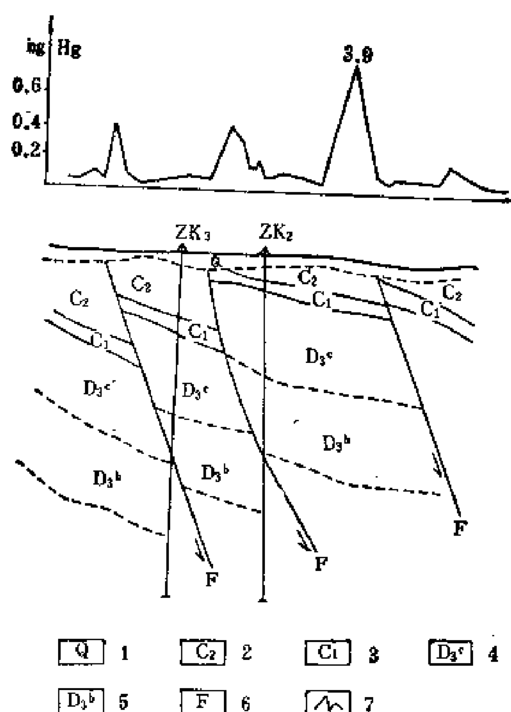


图 6—1　某铅锌矿土壤中气汞量浓度曲线图
（据田俊杰，1977）
1—第四系；2—白云岩，白云质灰岩；3—灰岩、白云岩；4—灰岩夹泥灰岩；5—花斑状灰岩；6—断层；7—壤中气汞量浓度曲线

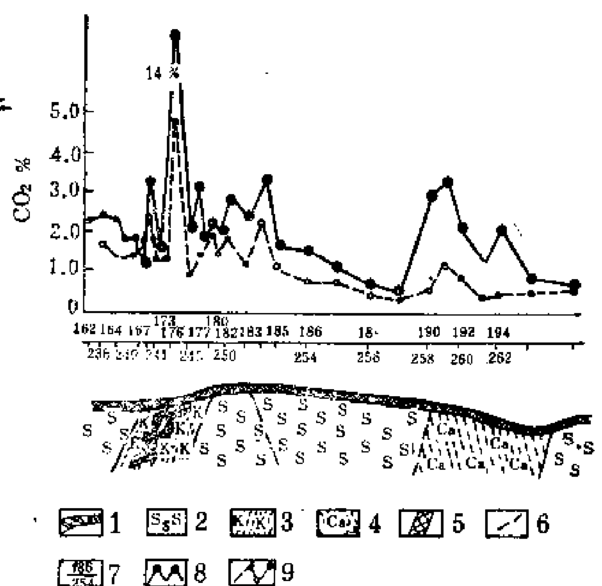


图 6—2　高加索西北部萨哈林斯克土壤气中二氧化碳含量
（据Л.Н.奥夫钦尼科夫等，1972）
1—残积和坡积物；2—粉砂质粘土；3—地开石矿化岩石的褶皱带和强裂隙带；4—方解石矿化岩石的褶皱带和强裂隙带；5—矿体；6—断层；7—测点；8—1966年7月12日阿那巴地震前8—12小时土壤气中的二氧化碳含量；9—地震后两个月（1966年9月10日）的二氧化碳含量

二、找矿的指示气体

综合目前气体地球化学测量的资料，作为找矿标志的气体组分和所指示的矿床类型之间的关系列表如下（表6—2）。

尽管可以利用的找矿指示气体很多，但是目前在生产上主要是通过发现土壤气体中汞的异常来找矿，其它尚处于试验研究阶段。

第二节　土壤气汞量测量

一、汞在各种天然物质中的含量

汞在地壳中含量比较低，不同岩石含量亦有差异。岩浆岩中的碱性岩含量最高，沉积岩中以页岩，特别是碳质页岩，沥青质页岩含量最高。土壤中以富含有机质的土壤含量较高。天然水和空气也都存在微量的汞。各种天然物质中汞的正常含量见表6—3。

以上是汞正常分布的情况。然而在含汞矿床上方的土壤空气和大气中则汞相对浓集，形成汞气晕。

二、土壤汞气晕的特征

1．汞含量可高于背景几倍，几十倍，甚至上百倍（表6—4，6—5）。

表 6—2　不同类型矿床的指示气体

指示元素（或化合物）	矿　床　类　型	测定方法
汞蒸气（Hg）	汞矿床、Ag—Pb—Zn硫化矿床 Zn—Cu 硫化矿床、金矿床、铀矿床、多金属（Hg、As、Sb、Bi、Cu）矿床、Sn—Mo矿床、银矿床、黄铁矿矿床、油气田、煤田、地热田	测汞仪（原子吸收型、金膜电阻型）、中子活化分析法，原子吸收光谱法、石英晶体微天平法
二氧化硫（SO_2）	所有硫化物矿床	比色法、相关光谱法、气相色谱法、质谱法、电导率法
硫化氢（H_2S）	所有硫化物矿床	比色法、气相色谱法、质谱法、荧光法
二氧化碳（CO_2）	所有硫化物矿床、金矿床、煤田	气相色谱法、质谱法、电导率法
氟(F)氯(Cl)溴(Br)碘(I)和卤化氢(F、Br、I的氢化物)	Pb—Zn硫化物矿床、斑岩铜矿床、金矿床	离子选择电极法、质谱法、相关光谱法、荧光法
惰性气体（He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn）	U—Ra、Th矿床、Hg的硫化物矿床，黄铜矿矿床、钾盐矿床	测氡法、放射性化学法，气相色谱法
碳氢化合物（CH_4）	Hg的硫化物矿床、多金属硫化矿床、Cu矿床、U矿床，油气田、煤田	气相色谱法、质谱法
金属有机化合物[$(CH_3)_2Hg$、AsH_3等等]及其衍生物	可能包括所有硫化物矿床、Au—As矿床	气相色谱、质谱分析、相关光谱
氮的氧化物（N_2O、NO_2）	硝石矿床	气相色谱、相关光谱

表 6—3　汞在各种天然物质中的正常含量

类　别	平均含量　ppm	类　别	平均含量　ppm
地　壳	0.08	森林土壤	0.1—0.29
超基性岩	0.01（0.168）	开垦土壤	0.03—0.07
基性岩	0.09（0.028）	粘土质土壤	0.03—0.07
碱性岩	0.09（0.45）	砂质土壤	0.001—0.029
花岗岩	0.08（0.062）	天然水	0.01—0.1ppb
页　岩	0.4（0.437）	温　泉	0.1—0.5ppb
砂　岩	0.03	大　气	0.01 ng/m³
碳酸岩	0.04		

注：括号内数据据伍宗华等人的资料。

2. 地表土壤中汞气异常与下伏矿体之间的距离可比汞的原生晕范围大。

3. 地表所测得的土壤气异常的范围，大体上与矿体在地表的投影位置相吻合。

三、土壤中汞气晕的控制因素

土壤中汞气晕的形成和产出受到以下一些因素的控制：

表 6—4 某些矿床汞气晕特征

（据田俊杰，1977）

矿床类型	矿体埋深	覆 盖 情 况	壤 中 气 汞 量 测 量 结 果
大厂锡—多金属矿	300m左右	厚度不大	背景0.04—0.07ng，矿体上方异常高于背景值十几倍
金厂峪金矿		残坡积物	背景0.17—0.2ng矿体上方异常可达6ng
石碌铁矿	已露天开采	残坡积亚粘土，厚1—10m	背景值0.2ng，矿体上异常极大值大于10ng，断裂有异常。
伏牛山矽卡岩铜矿	50—60m	亚粘土，厚10—30m	背景值0.27ng，矿上异常可达3ng，矿体上盘断层上也具异常。
富家坞斑岩铜矿		疏松沉积物，厚0.5—1m有机质甚多	背景值0.09—0.16ng，矿上异常大于0.4ng断层上有异常。
小铁山铜铅锌矿	几十至几百米	风成黄土，厚数米至十几米	背景值0.1ng，矿上异常0.3—2.0ng
石青硐铜铅锌矿	数 十 米	黄土厚数米至数十米	背景值小于0.01ng，矿上方大于0.02ng，异常清晰连续
凡口铅锌矿	100—200m	亚粘土，稻田覆盖厚20—40m	背景值0.1ng，矿上异常达0.4—7ng，或更高断裂上异常明显
玉兰汞矿	断裂含矿	不发育	背景0.06—0.08ng，矿上异常可达2ng

表 6—5 某些铀矿床汞气晕特征

（据核工业部北京三所，1975—1978）

矿床编号	地质时代	赋矿岩石	矿床类型	矿体埋深（m）	背景值（10^{-11}g/L）	异常特征		
						峰值（10^{-11}g/L）	衬度	宽度（m）
02	S_2^1	硅灰岩	单铀	30—200	7	>600	>85.7	40—100
01	S_2^2	硅灰岩	单铀	0—100	6	>600	>100	10—70
05	S_3^2	硅灰岩	单铀	60—100	7	540	77.1	30—40
03	O	灰岩硅化带	单铀	30—200	7	>450	64.3	30—60
04	ϵ_{2+3}	白云岩	铀-汞-钼	50—200	504断层 南 11	>600		10—30
					504断层 北 50	>1200	54.5 24	30—100
06	K_2 C_{2+3}	灰岩、粉砂岩	铜-铀	20—300	9	>630	>70	50—100
07	P_t	硅质板岩	揭露点	$n—n\times10$	9	428	47.6	10—30
10	J_3K_2	粉砂岩	铜-铀	40	4	8.8偏高值	2.2	30—40

（一）地质因素

1．矿床中含汞量的高低：一般说来在其它条件相同的情况下，矿床中汞含量高所形成土壤和大气中汞异常强度较高。

2．矿体及围岩孔隙和裂隙发育程度：矿体和围岩孔隙、裂隙越发育、连通性越好，越有利于土壤和大气中汞气异常的形成。

3．矿体埋藏深度和产状：

矿体埋藏深度增大，异常随之减弱。矿体产状陡，异常较强，宽度较窄（图6—3a）。矿体产状平缓，异常发育较宽，但较弱（图6—3b）。在倾斜矿体上上盘异常下降缓慢，下盘异常急剧消失（图6—3c）。

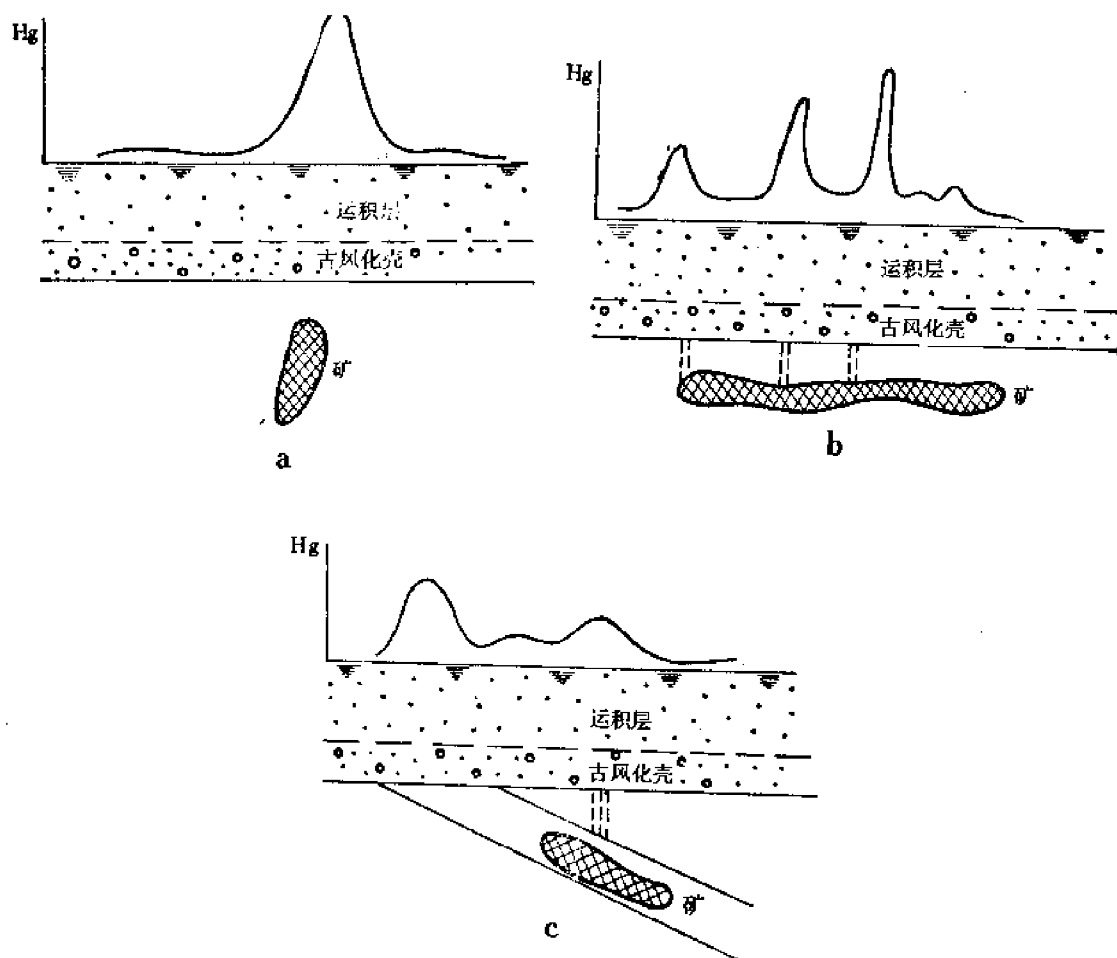


图 6—3 汞气晕与矿体产状的关系

（二）土壤的性质和厚度

土壤的性质和厚度对汞气异常有明显影响。土壤孔隙是汞气储存的空间，因此土壤中孔隙发育，特别是非毛细管孔隙发育，有利汞异常的形成。土壤层厚度较大（几米到几十米）有利于汞蒸气在土壤中保存。土壤层太薄，汞气易于逸散到大气中去，使土壤气中汞气异常减弱。

（三）取样深度

由于近地表土壤空气中汞蒸气容易逸散到大气中，汞含量低，因而选择合适的深度采样测定有利发现汞气异常。

（四）气候条件

主要是温度和降雨的影响，温度增高有利气体异常含量的增高。例如在甘肃黄土区的试验，地温14—16℃时土壤气中测得的汞含量比地温21—24℃时测得的为低（图6—4）。在黑龙江某铜钼矿区 8 月分测得的土壤气中汞含量比 6 月分的低（图6—5）。

降雨会使土壤气中汞气含量降低。如某地雨后测得的土壤气中汞异常强度较晴天测得的为低（图 6—6）。这是由于土壤非毛细管孔隙雨后被水饱和气体被挤出，以及部分汞溶于土壤水中所致。

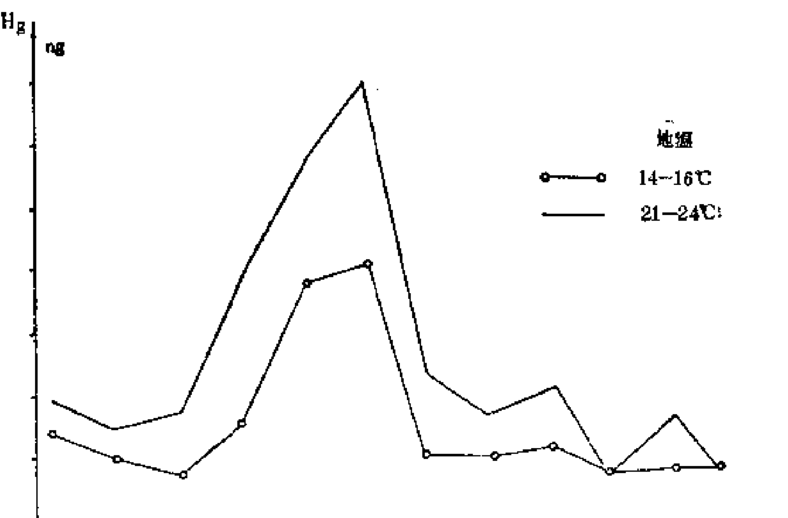


图 6—4　不同地温下壤中气汞量变化

（据田俊杰，1977）

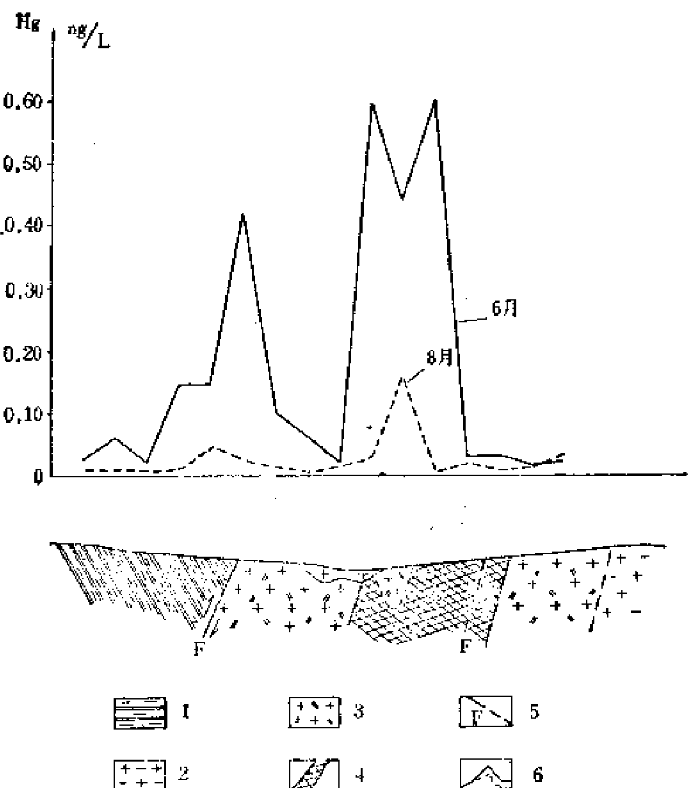


图 6—5　某铜（钼）矿壤中气汞量浓度曲线图

（据黑龙江冶金地质勘探公司706队，1977）

1—流纹质凝灰熔岩；2—中粗粒黑云母花岗岩；3—花岗闪长岩；4—矿体；5—断层；6—壤中气汞量浓度曲线

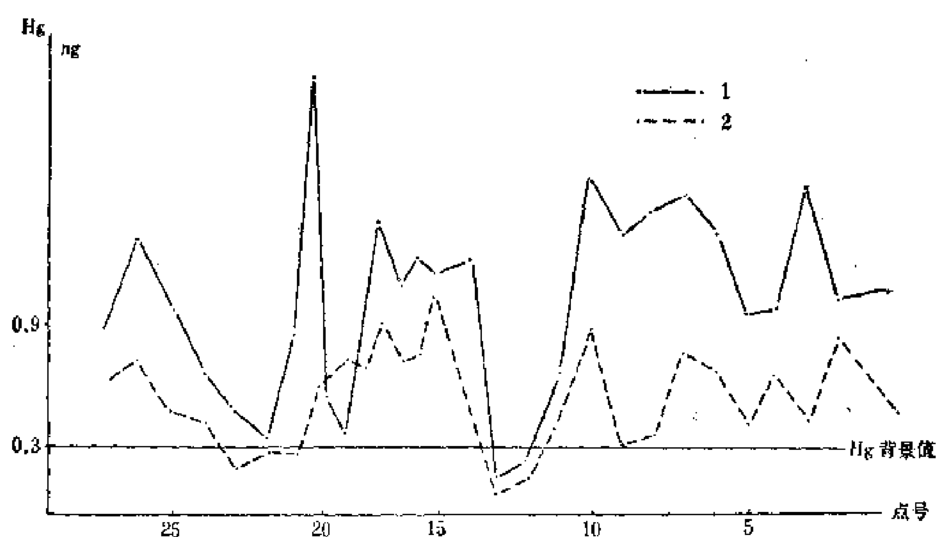


图 6—6 降雨对壤中气汞量的影响
(据田俊杰，1977)
1—晴天测；2—雨后测

以上所述说明，影响土壤中汞气异常的因素是多方面的，应注意全面分析。尤其是在具体情况下要弄清哪些因素起着主导作用。例如矿床中含汞量高，一般说所形成的土壤气中汞异常值较高。但如果土壤层很薄，不利于游离汞蒸气的保存；或者土壤很致密，孔隙不发育，不利于汞蒸气的聚集，所得到的异常值并不高。所以只有对具体情况作具体分析方可得出正确的结论。

四、土壤气汞量测量的适用条件和作用

壤中气汞量测量适用条件是矿体含汞量要高于围岩，且有一定规模并不断释放游离汞；围岩构造裂隙发育，使汞蒸气渗透扩散有良好通道；疏松层厚度不能太小，以利于汞蒸气在疏松层中储存。一般要求疏松层厚度≥0.3m。

土壤气汞量测量的作用，用于寻找盲矿和被疏松层覆盖的矿体，特别是寻找被厚层外来疏松层覆盖的矿体（如用于冲积平原区，黄土区、沙漠区的找矿），此外用于发现隐伏断裂构造及地震预报等。

下面介绍几个实例：

寻找隐伏矿：

（一）石青硐Cu—Pb—Zn 矿

矿区赋存的岩层有大理岩、石英角斑凝灰岩，矿体主要赋存于石英角斑凝灰岩中。矿石中汞含量低，一般只有0.$n\gamma/g$，壤中气汞量测量工作主要布置在已知含矿带上。对于含矿带北侧大片黄土覆盖区（厚度由数米至数十米，主要为致密的亚粘土），投入了利用壤中气汞量测量寻找含矿层的试验工作。

汞气测量结果

1. 本区土壤气中汞背景值很低，经统计确定为 0.01ng 或更低，异常下限定为 0.02 ng。

2. 沿含矿带汞气异常含量较低，高出异常下限不多，但连续分布，异常强度和发育

位置受矿体产状控制明显（图6—7）。

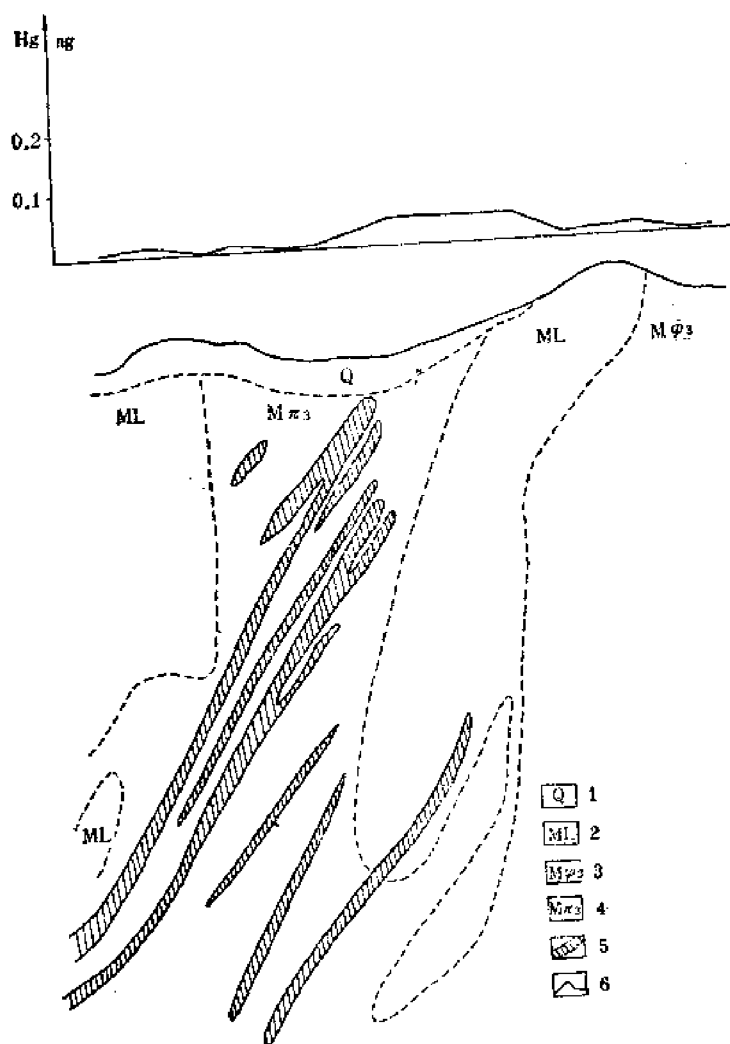


图 6—7　石青洞矿区壤中气汞量测量剖面图

（据田阶木，1977）

1—残坡积层；2—大理岩；3—红碧玢岩凝灰岩；4—石英角斑凝灰岩；
5—铜、铅、锌矿体；6—壤中气汞量浓度曲线

3．本区具有大量激发电位异常和Cu、Pb、Zn原生异常，它们大多在含矿带局部出现，而汞气异常较其更确切地反映了矿体存在的部位。

4．北部黄土覆盖区11—16线有的地段发现汞气异常，还发育有Zn的盐晕。据此布置了钻探工程，在地下发现了铜矿化存在。

（二）四川某铀矿区

三〇九矿点：该区出露地层为志留系炭质板岩、灰岩及变质硅灰岩。铀矿体赋存于中志留系变质硅灰岩层间破碎带中，呈透镜状盲矿，埋深100—200m。

矿石中主要铀矿物为沥青铀矿，铀黑、铜铀云母、钙铀云母。伴生矿物有黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、兰钼矿、硫铁镍矿，还有少量辰砂。

1976年伽玛测量发现异常，虽然揭露到伽玛强度很高的放射层，但铀含量却很低，深部情况也不好，十个钻孔（ZK1、14、15、16、17、2、18、19、20、7）仅见到一些不连

贯的薄矿层，无工业意义，因而矿点面临下马的危机。

1978年开展土壤气汞量测量，结果除了在已知的含矿带上有异常显示外，在原含矿带北部又出现一个平行异常带，有六条测线连续出现群点异常。北部的汞异常在幅度和规模方面均超过了南带。当时在它上面布置的五个钻孔均见到了工业矿体（图6—8），从而使该矿点获得了新生。

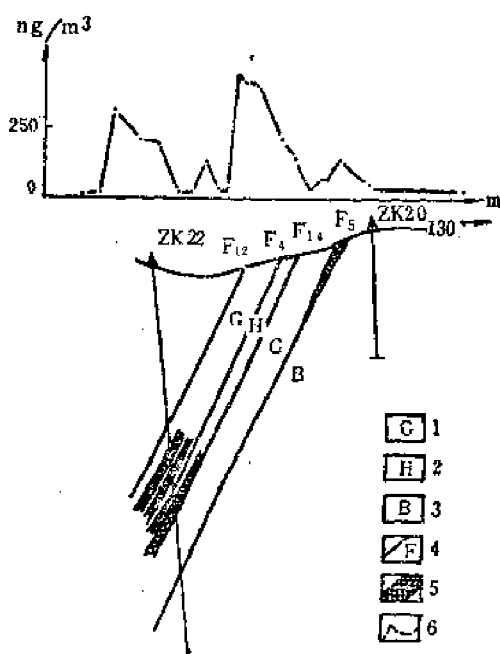


图 6—8　309—11剖面汞气晕特征
（据四川405地质队）
1—硅质岩；2—灰岩；3—板岩；4—断层；5—铀矿体；6—汞异常曲线

512矿段：该矿段由于钻探落后于坑道，两个坑道（KD_4）和（KD_6）向西打到44线后即处于盲矿施工状态。地表伽玛和射气测量在44线以西无异常显示，究竟向西是否存在铀矿体，坑道还需掘进多远均无从确定，使坑道施工非常被动。

1977年开展土壤气汞量测量后，发现44线向西，汞异常明显，据此判断矿带继续存在。经坑道揭露情况与汞异常基本吻合，有十二个穿脉均见矿体（图6—9）。

如46线汞异常强度高达600×10^{-11}g/L，衬度85，而且异常较宽。经坑道揭露在270m见到了13.8m厚的工业铀矿体。

又如48线汞异常强度$490—570\times10^{-11}$g/L，衬度70—80，异常宽40m。经坑道揭露在240m见到了21.99m和13.9m厚的两层矿（图6—10）。

从而得出结论，在该区壤中气汞量测量找深部盲矿效果优于伽玛测量和射气测量，其找矿深度至少可以达到200m左右。而且在大部分镭异常和氡镭水异常上反映不好，因此它能作为区分铀异常的辅助手段。

壤中气汞量测量除了找金属矿以外，在寻找石油、天然气、煤田、地热方面在国内外亦开展了试验工作。如我国物化探研究所1982年在廊坊地区对别古庄，中岔口油田进行过试验。该区含油地层为第三系，其上为第四系风成砂覆盖（厚达250m左右）。含油层一般埋深1000m以上。该所仅用半月时间以1—5点/1km²对98km²面积进行壤中气汞量测量，结果发现油田上方壤中气汞异常清晰，衬度达4—6，重现性好，与电法异常较吻合。1982年该所在西藏羊八井开展地热田化探方法试验，结果表明，地热田上方发育有清晰的大气汞，壤中气汞异常。据苏联报导一些煤田的汞浓度比围岩高2—10倍。

其它气体测量在国内外亦开展了若干试验工作。例如劳斯和斯蒂文斯（1971年）在美国西部和加拿大的一些含黄铁矿的矿床上方大气中发现SO_2气体异常。在科罗拉多前山矿带SO_2异常与金和银矿脉相吻合。土壤中SO_2为50ppb，大气中为35ppb，相对的背景含量为4—10ppb。SO_2的产生与黄铁矿有关，SO_2可透过几百米的覆盖层。

涅特列巴等人（1971年）曾用土壤的SO_2来探查汞矿。他们发现北高加索容纳汞的断裂带中聚集着天然气体，主要是CO_2和水蒸气。这些断裂带尽管多为现代沉积物和冲积层

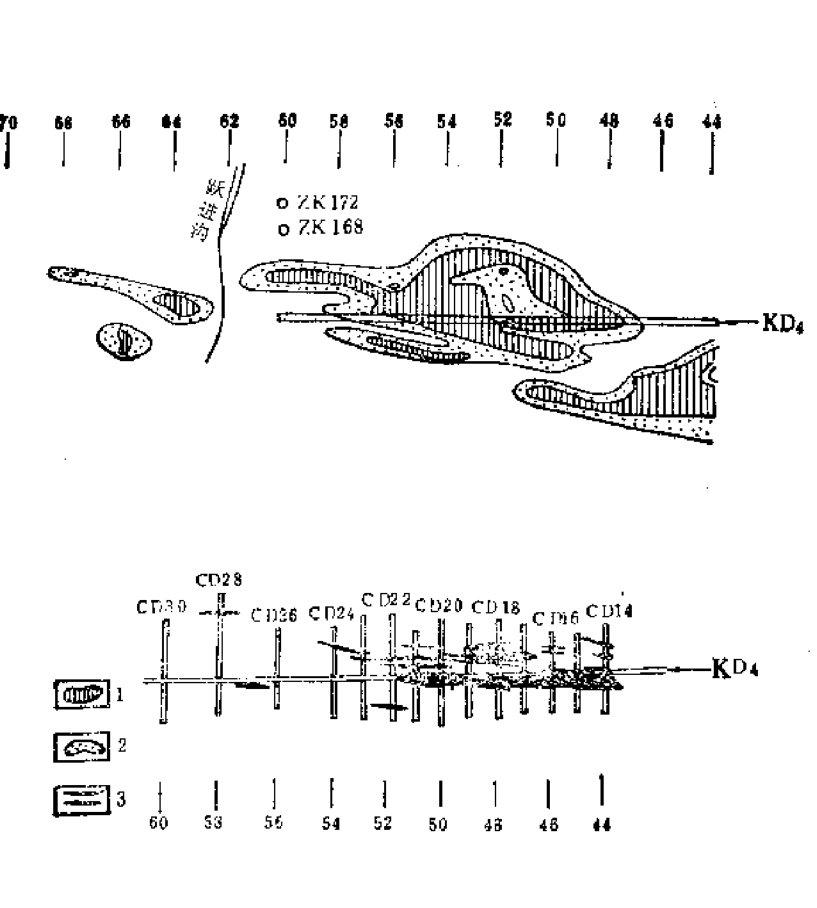


图 6—9 512矿区三矿段西部汞气异常与矿体对比图

（据四川405地质队）

1—汞高异常；2—汞低异常；3—表内矿体

图 6—10 512—48剖面汞气晕特征

（据四川405地质队）

1—工业铀矿床；2—汞浓度曲线；3—径迹密度；4—含碳板岩；5—灰岩；6—硅岩；7—层间破碎带

覆盖，但由钻孔中CO_2测量资料能够把它们勾绘出来，土壤气体中CO_2含量达5.5%，而相应的背景值为0.5%。在逆断层带上方发现有宽阔的CO_2异常，而狭窄的CO_2异常则是反映小型断裂。因此利用CO_2气体测量能圈定含矿构造和寻找汞矿。

此外在苏联，1970—1975年间他们通过地表和钻孔的岩气和水气采样测定甲烷及烷系气体，圈出了50多个异常，对其中20个进行深部钻探，发现了7个油田。在顿涅茨盆地、诺里耳地区、顿巴斯中部地区进行了壤中气测量，查明了衬度2—15.5的CO_2异常，衬度达100的CH_4异常，可发现100m厚的疏松层下的煤层。

第七章　其它化探方法

在这一章里主要介绍目前尚处于试验研究阶段的一些化探方法。

第一节　生物地球化学测量

生物地球化学测量（狭义的）是系统地测定植物灰分中元素的含量，研究灰分中元素含量分布分配和变化的规律，以发现植物灰分中与矿有关的地球化学异常（即生物晕）来找矿。

一、灰分

新鲜植物一般含有80%的水，20%的干燥物质。在这20%的干燥物质中，氧占42%，碳占45%，氢占6.5%，这三者可以用灼烧而除去，结果留下的6.5%的物质称为灰分。它是植物根系从土壤溶液中吸收的矿物质，主要是磷酸盐、硝酸盐、硫酸盐和碳酸盐，此外还有少量氧化物和氯化物。

植物不同器官灰分含量不同，一般树叶和树皮灰分含量较高。

例如：

器　官	灰分含量
木质部	1%
种子果实	3%
根　茎	4—5%
皮	7%
叶	10—15%

二、灰分的化学成分

据现在所知大约有60余种元素都或多或少地在灰分中被发现，但经常大量存在的只有下列几种元素：C、H、O、N、P、S、K、Na、Ca、Mg、Si等，称常量元素，其它元素含量很少，称微量元素。

植物灰分中的微量元素含量可分为两部分：种属含量和可变含量。

种属含量，指同种植物灰分中一般的平均含量，它只与植物种属有关。例如生长在无矿地段的松树灰分中含U（8ppm）；白桦树灰分中含U（20ppm）；玉米中含微量的Au。这说明植物对土壤中某些微量元素具有选择性吸收能力。种属含量与矿无关。

可变含量则随土壤中的含量而变化，但变化的规律比较复杂。有人曾用紫罗兰（*Matthiolaincana*）作过实验，灰分中Cu的含量与土壤中Cu的含量之间的关系如图7—1所示：

Ⅰ区：土壤中Cu含量不高时，两者呈现某种正比关系；

Ⅱ区：土壤中Cu含量达到一定浓度时，灰分中的含量呈现某种饱和趋势；

Ⅲ区：土壤中Cu含量继续升高，灰分中含量急剧升高，植物发生中毒症状，如出现枯萎、变色，不开花，植株矮小等病变。至甚出现适应这种条件的新品种。

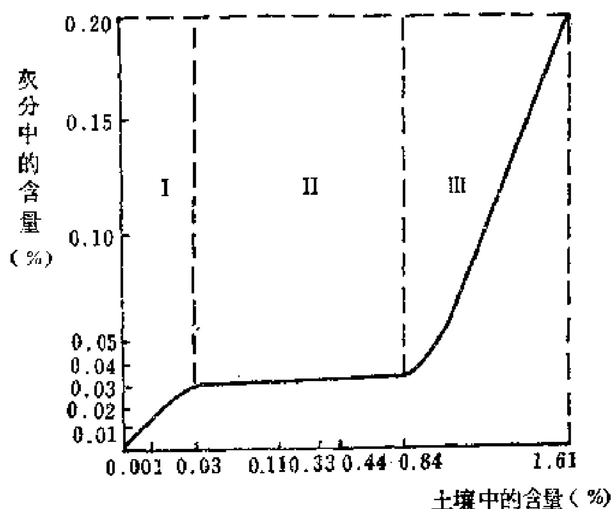


图 7—1 植物灰分中铜含量与土壤中含量的关系

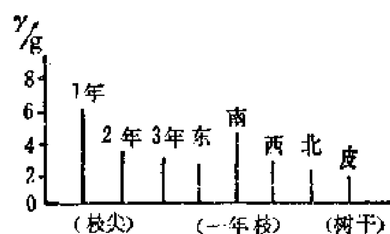


图 7—2 杨树中Cu含量图
（据黑龙江省地质队）

在一般的矿区土壤中成矿主要元素及伴生元素的含量不高，大多在Ⅰ区，所以植物的外貌变化不大，但其中的元素含量却显著变化了。因此可广泛地通过发现灰分中的地球化学异常来找矿。

三、影响植物灰分中可变含量的因素

1．土壤中元素的含量：一般情况是土壤中元素含量高，植物灰分中含量也高。

2．植物的不同器官和年龄，生长在阴坡或阳坡、一棵树的不同方向：一般是草木植物根部灰分中元素含量较高，茎叶灰分中次之，花的灰分中含量最低。木本植物以枝、叶灰分中含量较高。如在江西某铀矿区用檵木作过试验，檵木中U含量：由嫩枝叶—老枝叶—树皮—根—木质部，铀含量由高到低。

一年生的植物较多年生的植物含量高，且一年生的植物在开花前或开花过程中吸收的矿物质最多。

生长在南边的树枝比其它方向的含量高（图7—2）。

3．土壤中的pH，Eh值：土壤pH值影响金属元素在水中的溶解度，从而影响植物的吸收。pH值低，这时许多金属阳离子可溶解于水中；同时H^+还可将胶体吸附的阳离子替换出来使其转入溶液，故pH低促进植物对阳离子的吸收。土壤pH高，这时许多金属阳离子水解沉淀，因而pH高往往促进植物对阴离子的吸收。

土壤Eh值决定了某些变价元素的溶解度，从而影响植物对它的吸收。

总之，植物灰分中元素含量的影响因素多而复杂。

四、生物地球化学测量的适用条件和作用

生物地球化学测量适用于植被发育的地区（如森林区），用于寻找盲矿和被疏松层覆盖的矿体，尤其是在外来物，如冲积物、风积物、巨砾堆积、冰碛物覆盖区，只要植被发育也可用此种方法。

据现有文献资料，对Fe、Mn、Cr、Co、Ni、W、Sn、Mo、Cu、Pb、Zn、Ag、Au、U、V等矿床所作的研究，都发现了生物地球化学异常，故可用于寻找这些矿床。

例如：美国科罗拉多，根据松、圆柏灰分中U的分析，圈定了砂岩覆盖层下（埋深25

m）的铀矿。

又如芬兰用植物灰分中Ni圈出 4 m厚冰碛层下的镍矿。

我国在一些地区，如在黑龙江森林区矽卡岩型Cu矿也作过一些试验工作，发现矿体上方杨树和柞树灰分中存在Cu的异常（图7—3）。

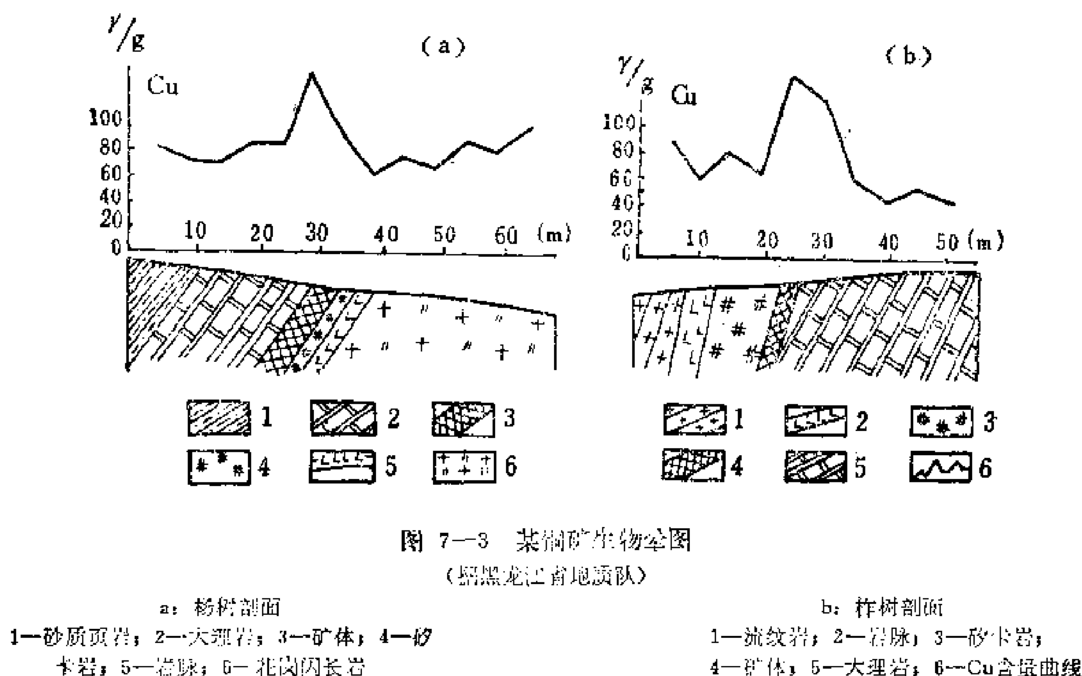


图 7—3 某铜矿生物晕图

（据黑龙江省地质队）

a：杨树剖面

1—砂质页岩；2—大理岩；3—矿体；4—矽卡岩；5—岩脉；6—花岗闪长岩

b：柞树剖面

1—流纹岩；2—岩脉；3—矽卡岩；4—矿体；5—大理岩；6—Cu含量曲线

江西某铀矿作过的试验，也取得肯定的效果（图7—4）。该区土壤铀量（U），植物灰分铀量（$\sqrt{U}$）、氡气及伽玛测量结果四者异常吻合，但植物灰分铀量出现二个明显异常峰值，高达7.8ppm。据此认为在已知矿体上方另有一新矿体存在。经揭露，果然在深10m以下见到一较好的工业矿体。

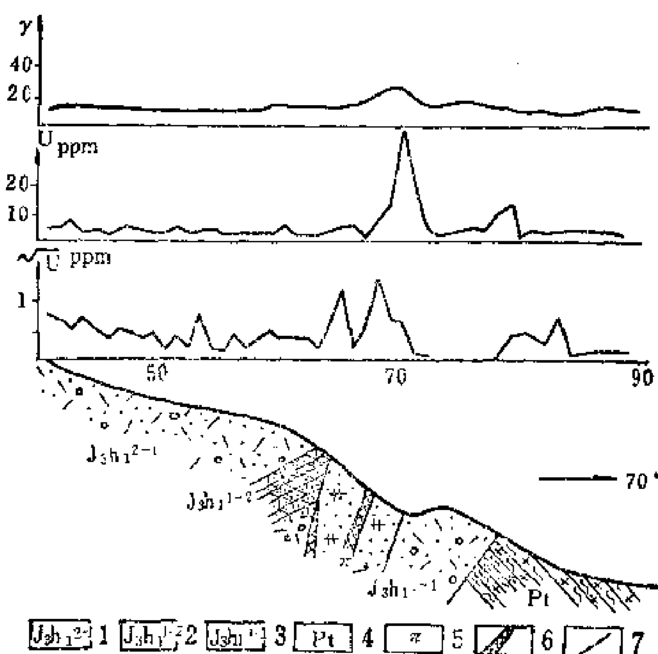


图 7—4 华南某铀矿生物晕图

（据陂兴根）

1—晶屑凝灰岩；2—凝灰质砂岩；3—熔岩；4—片岩；5—石英斑岩；6—矿体；7—断层

除了利用植物灰分中的异常找矿外，还有利用矿床上方生长的特定的某种或某几种植物组合来找矿（这种特定的矿床上生长的特定植物叫指示植物），这种方法被称为地植物找矿。

许多同种植物单株（个体）生长在一起称群落；几种植物共同生长在一起的现象叫做植物的群丛，一个群丛中包含若干个群落。所以地植物找矿又可

表述为利用矿床上方生长的特殊植物群落和群丛来找矿。

建国以来，我国地质、化探和生物学工作者先后在西南、中南、东南各地研究和确定了一批铜、铝、多金属、铀等矿床的指示植物（表7—1）。

表 7—1　某些矿床上方生长的特殊植物群丛

矿　　种	特　　殊　　群　　丛
Cu	海州香薷、绳子草、石竹、女娄菜、酸模
Cu—Fe	海州香薷、女娄菜、酸模
Cu—Mo	海州香薷、绳子草、瞿麦、女娄菜、酸模

因此在我国长江中下游海州香薷（俗称铜草）成为铜矿的找矿标志。箭叶堇菜能指示铀矿的存在，它在铀矿露头上生长特别茁壮。而其它植物几乎不能生长，或偶而见禾本科的杂草瘦弱的残生。

此外，在苏联近些年来有人利用桦树汁分析来找金矿。他们在佐德金矿带里还发现几种植物汁液中金含量比植物或土壤的水提取物中金的含量高得多。

利用动物和微生物找矿国外也有研究。如芬兰、瑞典和加拿大训练狗来找含大量硫化物的矿床。在硫化物、砷化物、锑化物等矿物氧化并产生大量硫酸盐，砷酸盐等的地方，一些特殊细菌大量繁殖。这一现象似乎可用来寻找贱金属、贵金属、铀和其它矿床。

另外，由元素富集带的存在所引起植物的生理变化，可以通过航空照片上颜色或色调的变化，以及飞机或卫星上用3800多频带相机摄制的图象（380—900nm）来辨认。美国、苏联、德国、赞比亚、纳米比亚和博茨瓦那等国运用这些技术对地表几乎所有植物进行了测量、成功地确定了铀、金和贱金属矿床。

因此生物地球化学测量，从广义上讲，它包括了对动物、植物、微生物的研究，以获得找矿的信息来解决找矿问题。

第二节　包 裹 体 化 探

一、气液包裹体

所谓气液包裹体是指热液成矿过程中矿物生长时把一部分成矿溶液包裹在矿物中，至今还在矿物中呈气、液相存在的那一部分物质（图7—5）。

包裹体一般都很小，大于0.1mm的很不常见，一般小于0.01mm，大量的包裹体在2×10^{-5}mm左右，包裹体虽小，但其数量相当多。据统计，在某些矿床的石英中 1cm^3体积中有100万个—1000万个包裹体。

成矿溶液被包裹时是一相的，而后冷却才产生气相和液相。我们把它加热到一定温度，又会变成一相（如变为液相或气相），叫做均一，这时的温度叫均一温度。此温度相当成矿溶液被包裹时的温度下限。将样品磨成0.1—0.5mm 厚的薄片，在显微加热台上即可测出均一温度。当包裹体加热到均一温度后，若继续增温，包裹体内压增大，超过包裹体腔壁所能承受的压力，则包裹体会爆裂而发出响声，爆裂时的温度叫爆裂温度。将样品破碎成0.25—0.5mm 的颗粒，用热声爆破仪即可测出爆裂温度。爆裂温度是成矿温度的上限。

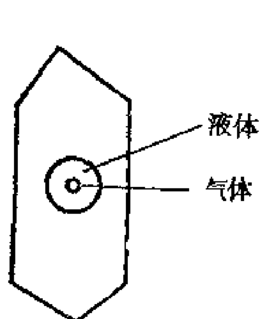


图 7—5 石英中矿物包裹体示意图

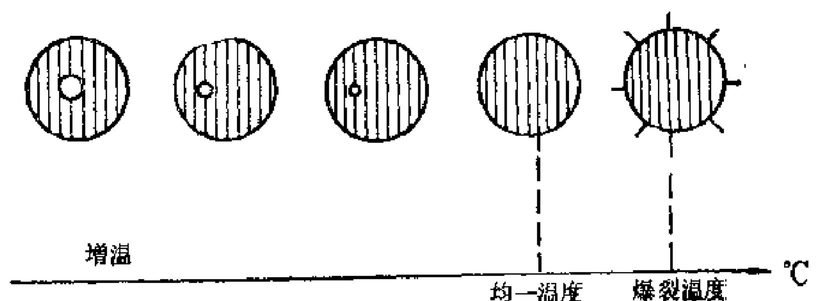


图 7—6 包裹体增温图

二、热晕

热晕是热液矿床的围岩中受成矿溶液热力影响的范围。通过包裹体测温反映出来，并可用等温线来表示。一般离矿液活动中心越近，温度越高，越远温度越低。我们常见热液矿体位于热晕的中心或一定的温度范围内（图7—7）。

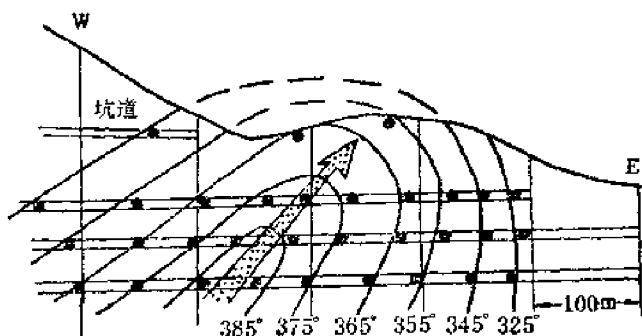


图 7—7 我国某钨矿区等温线图

三、蒸发晕

蒸发晕是指热液矿床周围矿物中气液包裹体的数量急剧增加的带。离矿体越远，包裹体的数目越少，越近数目增多。它是热液渗透扩散的范围。蒸发晕与原生晕相似，但其范围较大（图7—8）。

四、包裹体化探

通过对热液矿床中包裹体的研究，以发现矿体周围的热晕和蒸发晕等来找矿。

包裹体化探可分为：

（一）热晕法

系统采集样品，测出均一温度或爆裂温度，作等温线图，即得热晕图，结合地质情况进行分析，找出盲矿存在的位置。

例如：英国曾用热晕来寻找热液矿床的盲矿体。如图7—9所示，一定矿种的矿床常位于一定的温度位置上。例如锡矿、钨矿常在300℃以上范围内；铜矿位于200℃以上范围内；铅矿则在230℃以下的地段。

（二）蒸发晕法

系统采集样品，测定爆裂脉冲数（或爆裂响声数），作曲线或等值线图，即得蒸发晕图，然后结合地质情况分析，找出盲矿所在的位置。

例如881铜（钼）矿床周围围岩中蒸发晕发育，爆裂脉冲数增大处与矿体位置相接近（图7—10）。

（三）次生蒸发晕法

绝大多数金属硫化物矿床（除辰砂外）在地表风化后，其原来的金属硫化物难以保存在风化产物中。但与这些金属硫化物伴生的石英等却很稳定，常保留在矿床的风化产物

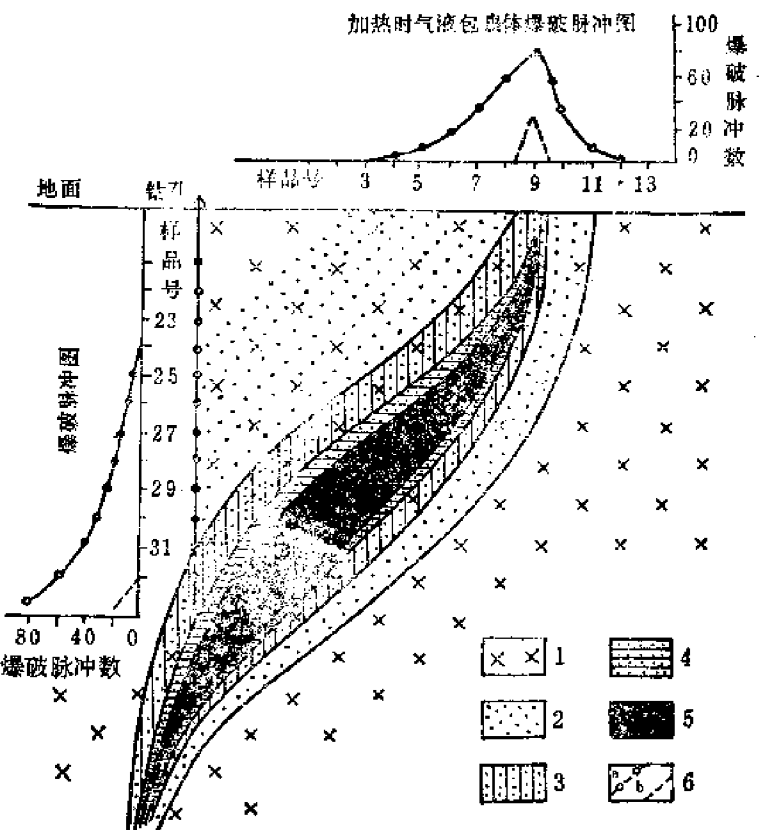


图 7—8 蒸发晕图

（据H. П. 叶尔马可夫）

1—花岗岩；2—蒸发晕；3—原生晕；4—铀交晕；5—热液有矿体；6—a—蒸发年曲线，b—原生晕曲线

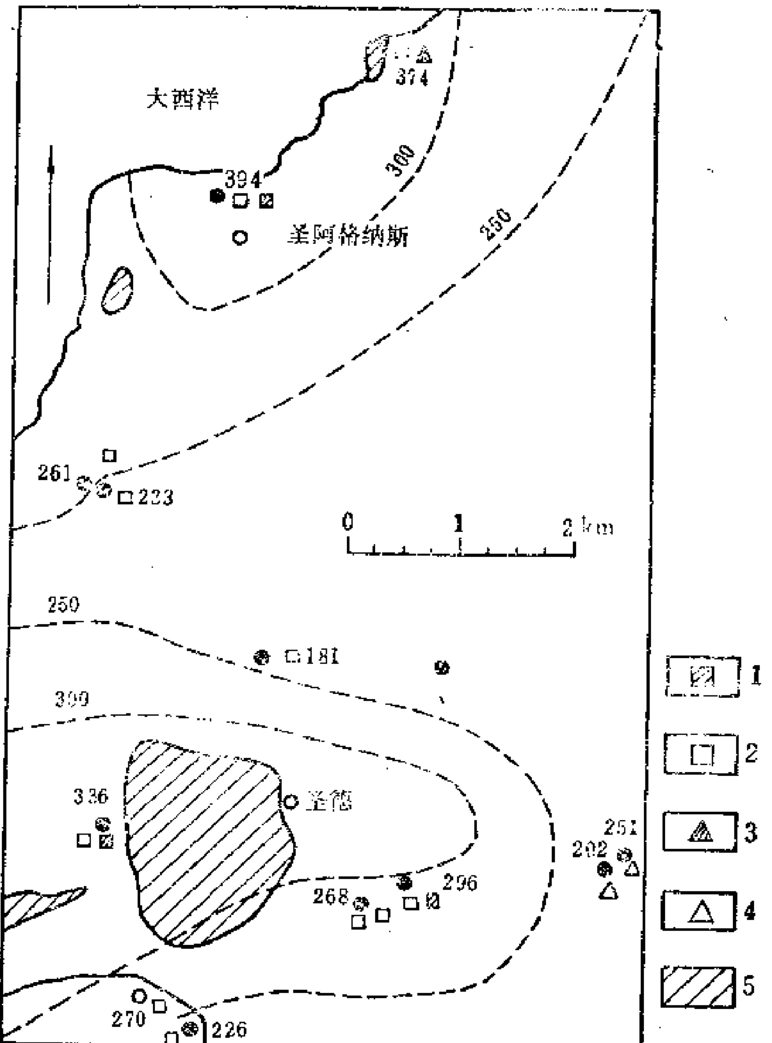


图 7—9 英国圣阿格纳斯—圣德地区的热晕图

（图中数字为形成温度）

1—锡矿；2—铜矿；3—钨矿；4—铅矿；5—花岗岩

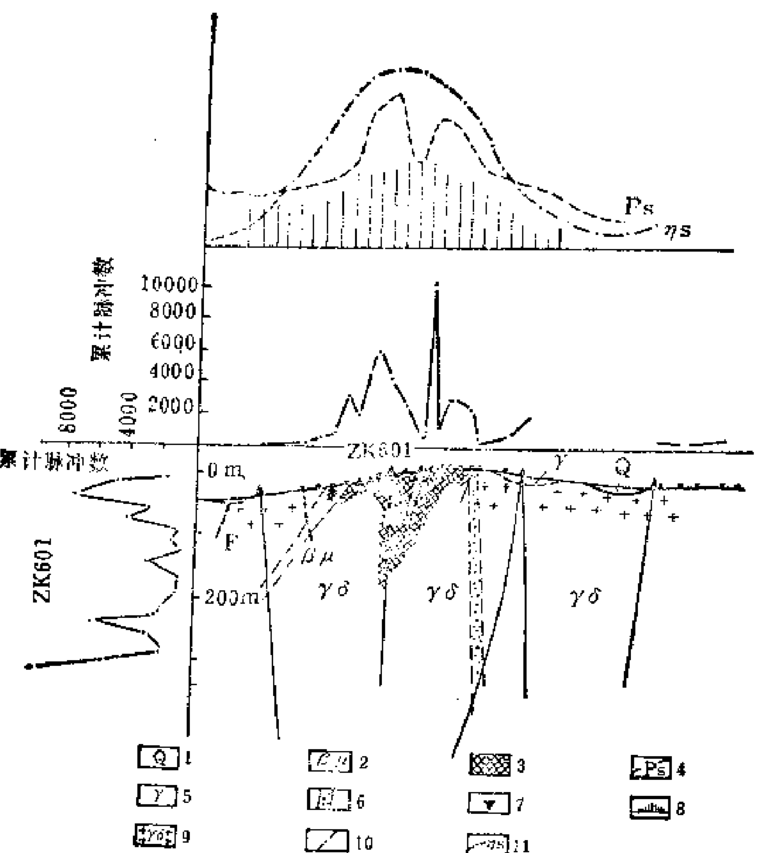


图 7—10 铜（钼）矿床东区200线蒸发晕曲线及物化探曲线综合剖面图

（据喻铁阶等）

1—第四纪堆积物；2—辉绿岩；3—铜（钼）矿体；4—电阻率曲线；5—花岗岩；6—构造破碎带；7—采样位置；8—次生晕曲线；9—花岗闪长岩；10—蒸发晕曲线；11—激化率曲线

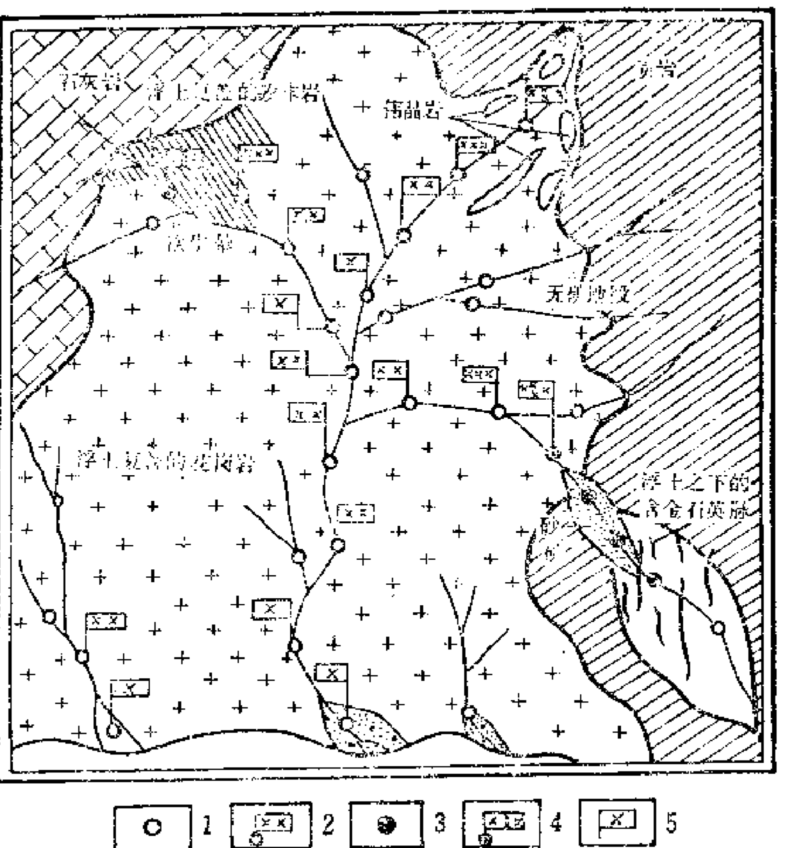


图 7—11 小比例尺普查矿床时运用次生蒸发晕法示意图

1—无矿重砂；2—有爆破的重砂；3—有矿重砂；4—强爆破重砂；5—100个爆破脉冲数

中，或带到附近的水系沉积物中。

用淘洗矿床风化产物或水系沉积物的办法，把石英一类轻矿物分离出来，称取等量样品，在一定温度条件下测定爆裂脉中数（或爆裂响声数），在越接近矿的地方，样品爆裂脉中数（或响声数）逐渐增大，据此找到矿体所在的位置。例如：在苏联利用次生蒸发晕法沿水系追索找到了浮土掩盖的含金石英脉（图7—11）。

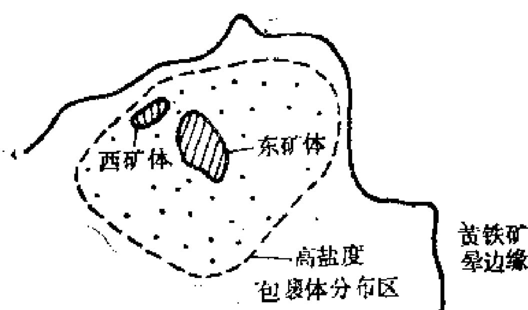


图 7—12 美国铜谷铜矿

此外还可研究包裹体的盐度（NaCl、KCl）和成分（如CO_2及水蒸气）等与矿体空间的关系来找矿。例如美国一些斑岩铜矿分布在包裹体的高盐度区(图7—12)。

在苏联研究得出，随着远离热液矿脉，气液包裹体中水的含量减少，CO_2含量增大。因此测定水蒸气和二氧化碳的含量，根据它们之间分布特点圈出热液矿脉的位置。

第三节 稳定同位素化探

同位素是指原子核中质子数（Z）相同，而中子数（N）不同的某一类原子，如$^{12}_{6}C$、$^{13}_{6}C$、$^{14}_{6}C$。

同位素具有放射性的称放射性同位素。有些同位素不具有放射性称为稳定同位素。

稳定同位素化探是以研究稳定同位素的组成，含量或比值等来找矿。

例如：对江西某斑铜矿（钼）矿田硫同位素的研究发现，不同矿区金属硫化物中硫同位素组成的变异，呈环带晕圈，即从矿体中心向外，从深部到浅部^{34}S递增。利用此特点可评价斑岩铜矿的埋藏位置与剥蚀程度。

又如：在美国某些矿区，曾利用少数方铅矿样品测定铅的同位素：^{204}Pb的含量梯度，$^{206}Pb/^{207}Pb$的比值，发现围绕矿化中心存在有规律的变化（图7—13、7—14），^{204}Pb含量离开矿区逐渐降低。

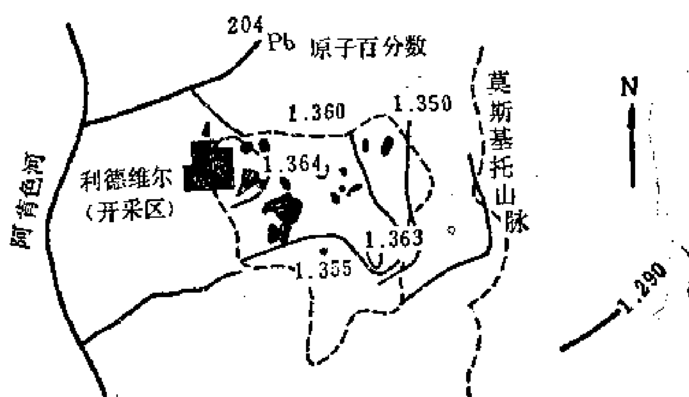


图 7—13 利得维尔矿区^{204}Pb含量梯度平面图

这说明利用同位素组成及其含量变化规律，可用来指示矿体存在的位置，并还发现$^{206}Pb/^{207}Pb$与矿床中铅的储量有关。金属铅在十万吨以上，$^{206}Pb/^{207}Pb$一般在1.29—1.42之间，而没有工业价值的铅矿化$^{206}Pb/^{207}Pb$很多都不在这个范围内。

在日本一层状含铜黄铁矿，产于绿色片岩中，分析黄铁矿中的$\delta^{34}S$‰发现，靠近矿体$\delta^{34}S$‰增高（图7—15）。

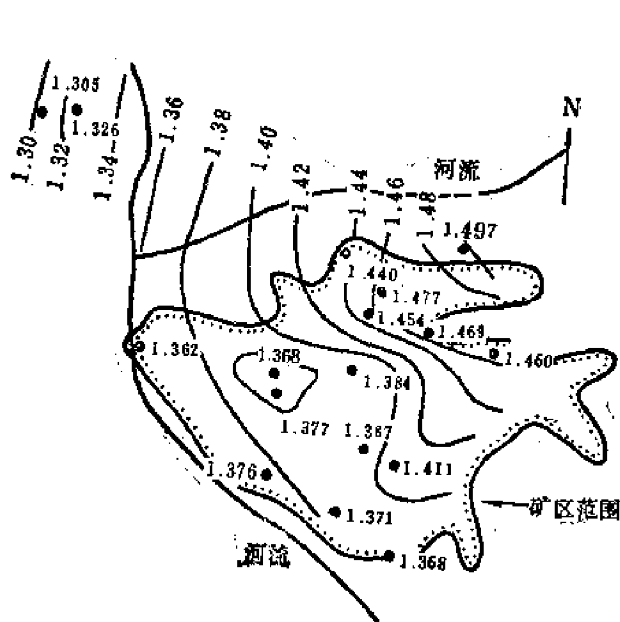


图 7—14 上密西西比河谷矿区$^{206}Pb/^{207}Pb$等值图

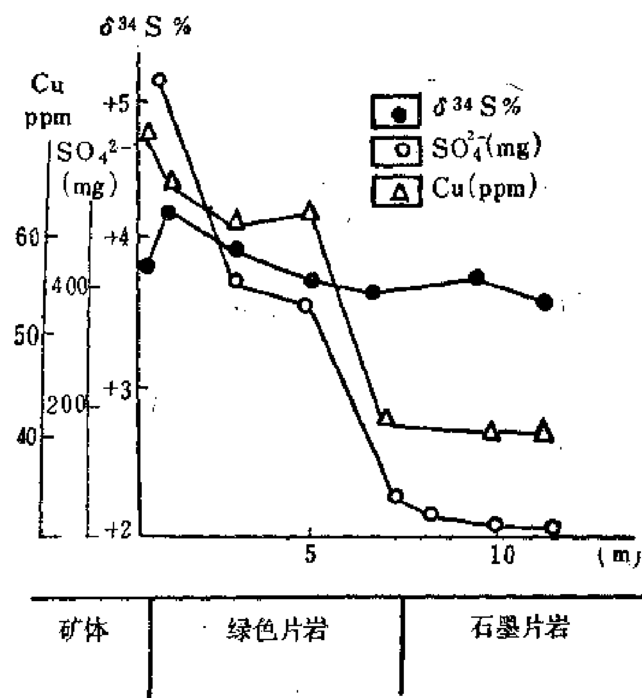


图 7—15 日本某含铜黄铁矿床 $\delta^{34}S‰$的分布图

δ（‰）是样品相对于标准样品偏离程度的千分率，即相对富集度。其计算公式示例如下：

$$\delta^{32}S‰=\frac{(^{32}S/^{34}S)_{样品}-(^{32}S/^{34}S)_{标准}}{(^{32}S/^{34}S)_{标准}}\times1000$$

国际上规定$^{32}S/^{34}S=22.220$作标准，如求$\delta^{34}S/^{32}S‰$则以$^{34}S/^{32}S=0.0450045$作标准。

在英国，研究了某些金属硫化矿床周围氧的同位素，利用$\delta^{18}O‰$增高的方向，确定了矿化范围和富矿体赋存的位置。因为在所研究的金属硫化矿床的围岩蚀变带有白云石化，而高温白云石比方解石富集^{18}O，因此$\delta^{18}O‰$增大往往反映了温度增高的方向，从而反映矿体赋存的位置。

第四节 航 空 化 探

一、航空气体测量

将测试仪器装在飞机上，以测量大气中气态元素和化合物（包括气态有机金属化合物或络合物），通过发现气体异常来找矿。

目前主要是以测量汞蒸气为主，测定装置主要为航空测汞仪、用于找汞矿、金矿、斑岩铜矿、铅、锌、银等硫化矿床，也有用于找煤及石油等矿床。其次是用机载相关光谱仪测SO_2及碘蒸气，寻找金属硫化矿床。

二、航空微粒测量

当岩石或矿石在风化过程中被粉碎到10^{-5}—10^{-7}cm，能被风扬起，使其分散在大气中形成气溶胶。这些气溶胶可被气流带到100—200m，甚至1000多米的高空，用飞机收集这些气溶胶中的微粒，在室内分析其化学成分，并在电子显微镜下测定微粒的大小，以发现

矿床所在的位置。

第五节 海 洋 化 探

地球表面有70.8%为海洋覆盖，海洋及其洋底蕴藏有极丰富的矿产资源。有人估计，世界石油储量一半以上分布在各大洋底部，金属与非金属矿产储量亦很惊人。近年来国际上对海洋矿产开发利用的研究迅速发展，使化探发展到海洋。

海洋化探是系统测量海洋中天然物质（海水、海底沉积物、海底岩石等）的各种地球化学指标，以发现与矿有关的地球化学异常来找矿。

海洋化探采样比陆地困难一些，如需用浅海钻探、深海潜艇进行工作。

分析仪器装在船舶上，或将样品带回实验室分析，目前也正在研究不取样，在海底直接测量的办法（如采用海底中子活化分析）。

这一章介绍了一些新的化探方法，它反映了随着当代世界各国对矿产资源需求的日益增加，找矿难度增大，当代科学技术迅猛发展，化探方法在不断革新，找矿领域不断扩大，新的化探方法不断涌现的一个侧面，可以预期化探这门科学还会随着科学的发展不断前进。

第二部分　化探工作方法

第八章　野外工作方法

目前一个完整的化探工作，包括踏勘、试验、工作设计、采样、样品加工处理、分析、资料整理、异常解释评价与验证，直到提交报告的全过程。是一个有组织有计划有步骤调查研究的过程，涉及到很多人员协同工作，不单是技术工作，也有组织管理工作。

从踏勘到样品加工处理，即样品送分析以前这一段常称为野外工作。这一章就是讲这个阶段的工作方法。

第一节　踏勘、试验与工作设计

在接受任务后首先应搜集、熟悉工作区及邻近地区已有的地质、矿产、找矿勘探、开采、地形、地貌、气候、植被、疏松物覆盖情况、水系分布、测绘等资料，在此基础上进行现场踏勘，检查验证前人的成果，补充收集所需的资料。在这过程中常常要采集1—2套有代表性的岩石、矿石标本和样品，进行鉴定分析，以了解矿物及元素共生组合特点，且有助于指示元素的选择。

在开展化探工作缺乏依据或为了选择合适的方法与技术，以及研究化探找矿中的特殊问题，可先进行试验。试验工作有以下几种：

方法试验：是解决化探方法的有效性。通过试验了解异常发育的基本特征，确定何种化探方法最适用。

技术试验：是解决某些具体的工作方法和技术，以达经济合理的目的。例如采用怎样的采样和样品加工处理方法，选择哪些指示元素和分析方法等才比较适宜。

方法试验和技术试验常在踏勘阶段一并进行。

专题试验：是解决某些专门性的问题所进行的试验，如为解决工作中碰到的疑难问题所进行的试验，新的化探方法的试验等，这种试验进行的时间视需要而定。

在踏勘试验工作的基础上编制工作设计。工作设计对工作的目的任务、化探方法选择的依据、工作方法、质量要求、工作量及进度计划，最后提交的成果都应阐明。工作设计是指导化探工作开展和保质保量完成任务的行动计划。工作设计编制完毕并经上级批准后即执行。

第二节　化探方法的选择

(一) 选择的依据

根据工作的目的任务结合工作区地质、地球化学特征、自然地理条件（地形、气候、疏松物覆盖情况、植被、水系等）和经济效益选择化探方法。

（二）方法的选用

1．区域化探它涉及的面积大（几百到几千平方公里或更大），其目的是迅速圈出成矿的远景区，以便进一步普查和详查。

在中低山区，甚至是高寒山区水系发育时宜采用水系沉积物地球化学测量，有条件配合水化学测量；在地形平缓、残坡积层分布广泛，水系不发育时才用土壤地球化学测量。

在此阶段并配合少量岩石地球化学测量，以研究岩浆岩、地层、构造的含矿性，以及计算图幅中元素的平均含量和不同地层、岩石中元素的平均含量。每个地质单元取30以上至100—200个样。

2．普查涉及面积较大（几十到几百平方公里）。一般是在成矿特点基本查明的地区或已知矿区外围进行。

适于水系沉积物地球化学测量时仍使用水系沉积物地球化学测量，配合水化学测量；适于土壤地球化学测量仍用土壤地球化学测量；当基岩出露良好，则可使用岩石地球化学测量。

3．详查勘探，在普查圈定的含矿有利地段，或已知矿区的近邻进行。其目的是确切圈定矿体的位置，初步评价矿体规模，预测深部矿化趋势。

视条件使用土壤、岩石、气体地球化学测量，还可辅以水文地球化学或生物地球化学测量。

4．开采阶段则多用岩石地球化学测量，在地表（包括探槽、浅井），钻孔和坑道中采样，以寻找盲矿体。

第三节　指示元素的选择

（一）选择的原则

对于找矿的指示元素选择的原则是：

1．所选元素能够指示矿床存在的大致空间位置，或能指示找矿方向；

2．所选指示元素及其组合特点能够区分出矿异常和非矿异常；

3．形成的地球化学异常要清晰，并且具有一定的规模，能在普查勘探中容易被发现；

4．选用的指示元素最好能用快速，灵敏、简便、经济的分析方法加以测定；

5．选择的数目在达到找矿目的的前提下尽可能少。

（二）选择的方法

1．类比法：

根据前人在不同矿床类型总结出的找矿指示元素，结合矿区具体情况参照选择。

2．理论分析方法：

以地质、地球化学理论作指导，结合具体情况进行选择。如运用不同类型岩石，矿床元素共生组合规律来选择。

3．扫视法：

根据样品全分析的资料选择适当的指示元素。

第四节　采　样　布　局

目前化探采样点的布局主要有以下几种：

（一）“格子”采样法

在相应的地形图上划分单位采样格子，在每个单位格子内大致按采样密度布点。采样人员在野外根据实际情况可灵活加以变动。格子的大小和采样密度按工作的任务而定。在区域化探和普查中多采用这种布局（图8—1）。

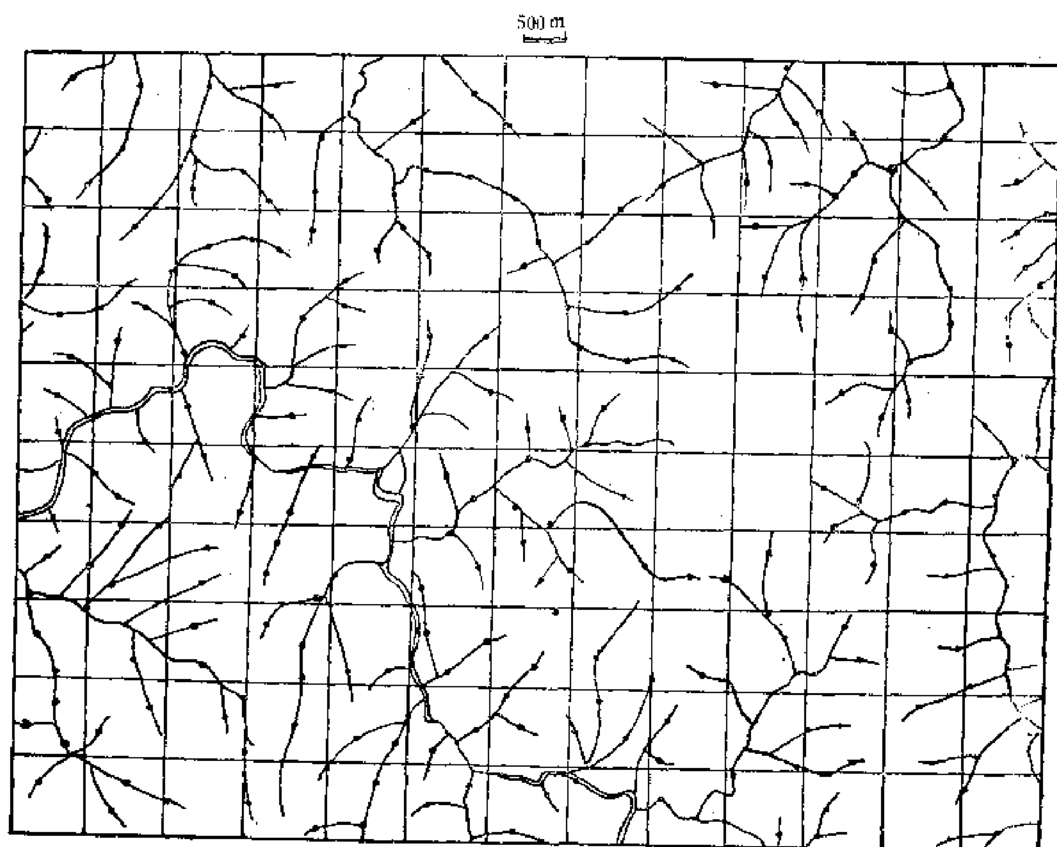


图 8—1　“格子”法采样布局，均匀布局之实例

（二）规则测网

如按方形网、矩形网、菱形网布点。

（三）规则测线

以一定的测线间距和测点间距布置采样点、测线方向垂直于矿体或构造走向。测线、测点间距一方面取决于异常的规模，另一方面也决定于工作的程度即比例尺。

原则上讲在普查找矿时应使1—2条测线和2—3个测点落于异常内；在详查时应使3—5条测线及3—5个测点落于异常范围内。

（四）不规则测线

样品并不严格按一定点线距采集，以能满足研究问题的需要为原则。如岩体评价采样布局，只要使样点大致均匀地分布于岩体中，使测定结果更具有代表性（图8—2）；断裂构

造评价采样布局和接触带采样布局，剖面线距无一定要求，也不互相平行，但要基本上垂直异常延伸方向，以能追索异常的分布为原则（图8—3、8—4）。

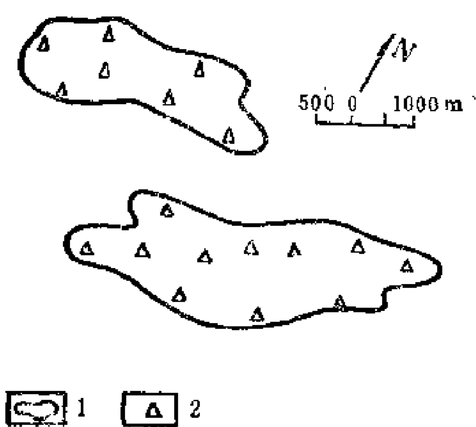


图 8—2 岩体评价的采样布局

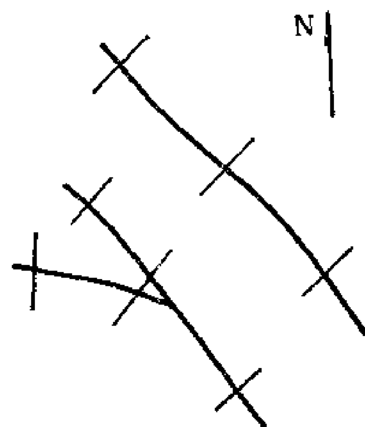


图 8—3 构造评价采样布局

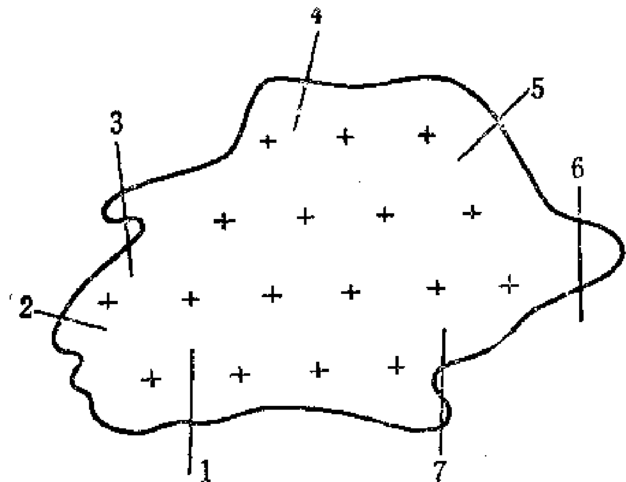


图 8—4 接触带评价采样布局

关于采样密度要求，按现行规范如下：

目前国外区域化探工作中流行低密度水系采样，即几个平方公里一个点，把采样点布置在公路与水系的交汇处，取样人员从汽车上下来，向上游走30m取样。有的国家用直升飞机配合，树木少飞机在采样点直接着陆；森林区在采样水系源头将取样人员用软梯或吊椅从飞机上放下来，在水系口接回。一个水系采完样然后飞往下一个水系采样。

我国现行区域化探水系测量以1km² 为采样单位，采1—2个样，4km² 作为一个分析单元将此范围内的样品等体积制备组合样送分析，这样每个1:20万图幅送分析的样品只有1500—1800个。

表 8—1 水系沉积物测点密度

工作阶段或任务性质	采样单元面积 km²	采样单元中采样点数	每平方公里采样点数	相应比例尺
区域化探	25	1—2	0.04—0.08	1:50万
	4	1—2	0.25—0.5	1:20万
	1	1—2	1—2	1:10万
普查	0.25	1—2	5—8	1:5万

表 8—2　土壤测量、岩石测量采样密度（按采样单元或方格网）

工作阶段或任务性质	采样单元面积 km^2	采样单元中采样点数	每平方公里采样点数	相应比例尺
区域化探	1	3—6	3—6	1:10万
普　查	0.25	3—6	14—24	1:5万
详　查	0.01	1—2	100—200	1:1万

表 8—3　土壤测量、岩石测量采样密度（按矩形测网或测线）

工作阶段或任务性质	比　例　尺	采　样　间　距		每平方公里采样点数
		线　距（km）	点距（m）	
普查	1:5万	0.5	100—200	10—40
	1:2.5万	0.25	50—100	40—160
	1:1万	0.1	20—50	200—500
详查	1:5千	0.05	10—20	1000—2000
	1:2千	0.02	5—10	5000—10000

注：表8—1、8—2、8—3引自国家地质总局《地球化学探矿工作手册（试行）》（1978）

第五节　采　　样

采样是化探工作获得第一性资料的第一步，采样工作正确与否，直接影响找矿效果，必须予以重视和做好。

采样的基本要求是所采集的样品要能准确反映采样对象中被测组分的真实含量。下面分别叙述不同化探方法的采样方法。

一、水系沉积物测量

采样是在采样点上下游5—10m范围内或垂直于流向采 2—3 个重量大致相等的样品组合成一个样品，一般要求取最新的表层物质。只当表层受到人为污染时，才考虑取较深的层位。取样物质的粒度，对于抵抗风化能力弱的矿床，如 Cu、Pb、Zn、Ni、Co、U 等的热液矿床，一般取淤泥、粉砂；对于抵抗风化能力强的矿床，如 Nb、Ta、稀土、W、Sn、Au、Pt等则取细砂。样品重量为100—150g。注意避开Fe、Mn氢氧化物和有机质，以及塌积物，人工搬运物，外来覆盖物。干河谷采样应除去杂草、污物，采冲积物。

二、土壤测量

土壤采样特别要注意解决合适的层位和粒度，否则不能收到好的找矿效果。我国幅员辽阔，自然条件复杂，在不同条件下采用不同的方法。

据现有经验应注意以下几个问题：

（一）层位

1．残坡积层采样一般取自土壤B层，通常不在A层取样。因为A层金属容易贫化；其次在某些特定条件下，在A层又可由生物聚积作用产生非矿异常；再其次A层取样因含有

机质给分析带来干扰（比色分析时引起城液混浊，光谱分析样品激发时发生样品喷溅）。当然，如经试验某些矿种A层采样效果更好，亦可在A层，甚至A_0层采样。通常也不在C层采样，因效率不及B层高。

如青海物探队在某地起先在腐殖层（A层）采样，有的腐殖层>1m，未发现异常，后来穿过腐殖层采样，发现了异常，找到了铜矿。

2．外来物覆盖区，应穿过外来物采样。

如江苏814队在冲积平原利用浅钻穿过冲积层取样，找到冲积层下的铜矿；吉林某Cu—Ni矿，第一次样品取在冲积层上，未取得效果，第二次穿过冲积层取样，找到较大的矿体。

3．在气候炎热多雨，化学风化强烈，元素在地表发生强烈淋溶时则应考虑加大取样深度。如福建某火山岩中的Cu—Mo矿床，0.2—0.3m取样未发现异常，用土钻在0.5m深处取样，发现了异常，找到了Cu—Mo矿床。

4．水田在南方经常遇到，在这种地区应穿过耕作层在残坡积层取样，才能收到好的效果。如广东某地在田埂下穿过耕作层取样（深0.5m）发现一个水田下的大铜矿。

（二）样品粒度

对于Cu、Pb、Zn、Ni、Co等硫化矿床以及热液铀矿土壤取样一般取细粒物质，如砂质土细砂土、粉砂土、粘土。它们富集粒度0.1—0.5mm。

对于Nb、Ta、稀土、W、Sn、Au、Pt等一般取样粒度较粗，如粗砂土。它们富集粒度1—3mm。

然而在风成物广泛分布的地区，细粒物中异常微弱，因为细粒物多为风搬运而来，而较粗的粒级中，风成物影响大大减小，如内蒙物探队发现<120网目（<0.1mm）细粒物质异常微弱，40—120网目（0.3mm—0.1mm）异常最清晰。

（三）样品重量

应根据指示元素富集粒度大小，元素分布的均匀程度及分析所需样品重量来确定。通常富集粒度较细的取样重量50—100g，对于富集粒度较粗的取样重量100—200g。保证过最佳自然粒度的筛孔后样重不少于20g。

三、岩石地球化学测量

采样对象是地表基岩（包括浅井和探槽中的基岩）、岩芯、坑道中的岩石。应注意采集风化很微弱、未被污染的岩石。有时也采集断层泥和裂隙充填物。对于研究岩石中元素正常含量的样品应避开矿化影响的岩石，对于找矿的样品应采集受成矿作用影响的岩石。

地表和坑道采样是在采样点附近（一般是直径一米范围内）采若干小块岩石（一般5—7块）合为一个样品。

钻孔岩芯采样是在每个采样点上下共一米范围内采取5—7小块岩石合为一个样品。一般采样点间距是2—5m。

岩石样品重量为150—200g，对于断层泥和裂隙充填物为20g以上（如50—100g）。

四、水文地球化学测量

水样用500—1000mL的洁净的带塞玻璃瓶（或聚乙烯瓶），采样时预先用待测水将瓶冲洗二到三次，之后将瓶徐徐放入水面下0.5m处直接取水（瓶口背着水流方向），避免水面悬浮物进入水样。同时还要避免水底沉积物进入水样。水样不要盛满，留一定空隙（10—

20mL），以免受热瓶塞被冲掉，将瓶塞紧，贴上标签。井、泉、钻孔、坑道水样应取新鲜溢出水，避免取停滞水。

水样体积

水质简项分析水样取500—1000mL。水质全分析水样取2000—3000mL，分析金属元素的水样取1000mL，并应加1mL1:1HCl使其酸化，以防金属离子沉淀或被吸附。对于送光谱分析的水样送分析前要先经过浓缩，浓缩的方法有：

蒸干法：所得干渣应不少于0.1g；

共沉淀法：用$CaCO_3$、CdS作沉淀剂，沉淀物烘干，送光谱分析。

离子交换法。

对于水温，pH、SO_4^{2-}、Cl^-、重金量总量可在野外用轻便水质分析箱及时测定。

五、气体地球化学测量

壤中气汞量测量样品的采集，在测点上用钢钎（直径$\phi=12mm$，长度$L=1m\pm$）在土壤中打孔，深0.3—1m，将和捕汞管及大气采样器相连的锥形取样器（或用$\phi=10mm$，$L=500mm$“L”型玻璃抽气管）置入孔内，使其与土层密封接触，以1L/min的流量抽取所需体积（从2—3L到10L不等，视试验而定）。捕汞管是内径为8mm的石英管，其内装1g/金丝，金丝直径为0.1mm，长250mm，当汞蒸气通过金丝时被吸附于金丝表面。

捕汞管在800℃管式电炉中加热30秒钟到1分钟释汞，再以1L/min的流量将汞蒸气抽进测汞仪测定。

用金膜测汞仪则可直接在测量点抽土壤气测定汞含量。

六、生物地球化学测量

采样对象应以分布广泛，根系发育深、选择性吸收能力强的植物种属为宜，也可取数种植物组合，工作时应先试验。

每个采样点上应在1—4m^2范围内采集植物样品，对草本植物剪取上部嫩叶和茎，木本植物摘取离地1m以上的树叶或嫩枝。

样品重量150—200g，以保证处理后获得1—3g灰分。

定点：

1:2.5万及更小比例尺的化探工作，一般先将设计的采样点标在地形图上，并编上点、线号，采样时可适当变动。点线距变动范围不大于原设计规定数的20%，采样密度应不变。样点在野外作适当标记。1:1万及更大比例尺常用测量仪器定点（测网法或控制网法）。当用控制测网由一控制点闭合另一控制点的方向差应不大于线距的20%，距离差应不大于控制点距的10%，测线方向变动不得超过20°，并不得与相邻测线相交。

取样点详细作记录，各种化探方法都有统一的记录格式。

第六节　样品加工处理

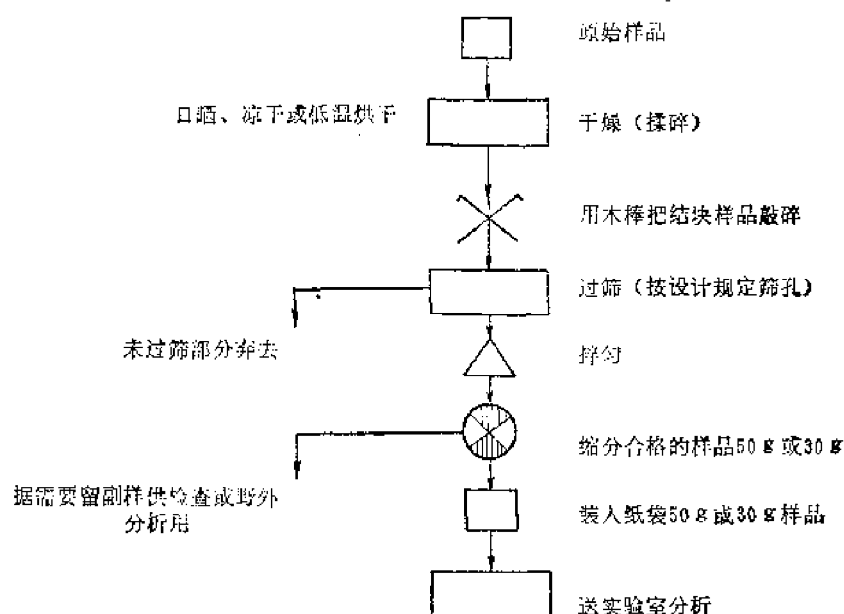
加工的目的：去掉水分、杂质，选取所需粒度，使样品均匀化。

植物样品的处理

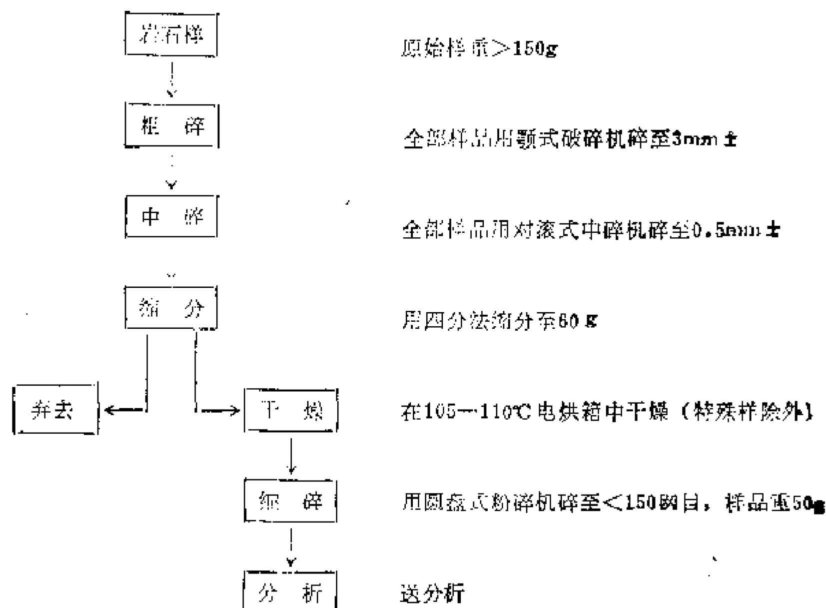
植物样品—干燥—研细—称重—灰化（400—500℃）—称重—分析。

样品加工时应防止污染，应做到：

水系沉积物样品及土壤样品的加工流程



岩石样品加工流程



1. 矿样和化探样分开加工；

2. 每加工完一个样品要进行清洁工作；

3. 加工样品最好按测线上测点的顺序进行，即使相邻样品有污染也不致造成假异常（在自然界实际上并不存在的异常）；

4. 不能随便更动加工方案，对疏松物样品第一次过筛前不要碾磨，以保存原始粒度；

5. 不能用金属铜筛，而用尼龙筛。

第九章　化探分析方法简介

分析方法是化探的主要技术手段之一。没有适合于化探所要求的分析技术和方法就无法发现地球化学异常，也就不可能进行化探工作。在现有的分析技术方法中，并不是都能适用于化探。只有那些能满足化探要求的分析方法才能在化探中被利用。

第一节　化探对分析方法的要求

由于化探工作中样品数量大，分析项目多，元素含量低而变化范围大，有一定的时间要求，因此对分析方法提出了一些特殊要求。这些要求是：

一、灵敏度要高

灵敏度是指分析方法能测出样品中某些元素含量的下限。

化探样品中指示元素多是微量或超微量的，一般含量下限是 ppm 级或 ppb 级。因此没有高灵敏度的分析方法，就不能发现异常，或者使异常的真实规模及形态不能完全显示出来。

例如：过去化探工作中很难发现Au的异常，因为它在异常中的含量很低（平均含量为ppb 级），而原有的一般分析方法检测不出来。近几年来我国对Au的分析已突破，可检出样品中0.001ppm的Au含量，可直接发现Au的异常来找Au矿。

通常化探对分析方法灵敏度的要求是要能测出元素在当地的背景含量。区域化探是在全球背景的基础上去发现异常，因此它以元素在地壳中的平均含量作为对分析方法灵敏度的要求。具体要求见附录Ⅱ。

二、要有足够的精密度和准确度

精密度（重现性）是指对某一样品多次测定结果彼此符合的程度。

精密度一般以两次分析结果的相对偏差δ来表示。

$$\delta=\frac{|C_1-C_2|}{C_1+C_2}\times 100\%$$

C_1——为第一次分析结果，

C_2——为第二次分析结果。

在化探中将发射光谱分析按相对偏差的大小分为：

定量分析　　　$\delta<5$

近似定量分析　　$\delta=5-20\%$

半定量分析　　$\delta=20-50\%$

定性分析　　　$\delta>50\%$

当对一样品分析次数较多时，精密度也可用标准离差（S_x）或对数标准离差（$S_{\lg x}$）和相对标准离差（RSD）来表示。

$$S_r = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(C_i - \bar{C})^2}$$

$$RSD = \frac{S_r}{\bar{C}} \times 100\%$$

C_i——第i次分析结果，

$\bar{C}$——为分析结果的平均值，

N——分析的次数。

对数标准离差及其相对标准离差则先将含量转换为对数后按上式计算。

根据工作任务的不同，有时要求达到定量，有时则只要求达到半定量即可。

准确度指测定结果与样品中真实含量接近的程度。

准确度在实际工作中，往往是将测定的结果与被人们认为与真实含量相近似的定量分析结果(或采用标准样)对照，以一定的误差形式表示。如用标准样品多次分析的平均值与其最佳估计值之差的相对误差（$RE\%$）(当误差呈正态分布时)，或对数偏差平均值（$\Delta\lg C$）（当误差呈对数正态分布时）来表示。

$$RE\% = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\%$$

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^{N} C_i}{n}$$

C_i——为标准样第 i 次分析结果

$\bar{C}$——为标准样分析结果的平均值

C_s——为标准样最佳估计值

N——为分析次数

$$\Delta\lg C = \frac{\sum_{i=1}^{N}(\lg C_i - \lg C_s)}{N}$$

$\lg C_i$——为标准样第 i 次分析结果的对数值

$\lg C_s$——为标准样最佳估计值的对数值

N——为分析次数

化探样品分析准确度的要求应以能满足完成各种地质找矿目的的需要为原则。不恰当地追求高准确度会导致工效降低，使化探失去迅速评价的优点。

区域化探为了使数据便于在全国范围内甚至在世界范围内对比和提供各方面利用，所以准确度和精密度要求要高些。如果化探的目的只是局限在不大的范围内发现异常和找到矿床，就无需提出过高的准确度要求，而可以允许分析中存在一定的甚至是显著的误差。只要分析方法具有一定的精密度，具体要求见附录Ⅲ、Ⅳ。

三、要求分析方法快速、简便、经济、轻便

即要求分析方法能快速地测定样品中各种元素的含量，而且操作要简便，成本低，分

析的仪器设备尽可能便于携带，便于野外现场分析使用。这样才能使大量的样品迅速得到所需的分析结果，以便及时对工作区的找矿前景作出评价，或指导山地工程的布置以追索矿体。按现行规范，分析结果力求在收到样品后的一个月提出。

第二节　目前化探常用的分析方法简介

一、比色分析

比色分析是在一定条件下，使试剂（显色剂）与试液中待测元素反应生成有色溶液，通过眼睛和标准有色溶液（又称标准色阶）对比，以确定待测元素的含量；或者通过仪器（如光电比色计或分光光度计）测定有色溶液对某一波长的光的吸光度，来求得待测元素的含量。

$$吸光度A=\lg\frac{I_0}{I}$$

I_0——入射光强度，

I——透过光强度。

根据朗伯-比尔定律：

$$A=KCb$$

即一束单色光通过均匀溶液时，其吸光度与溶液的浓度（C）和厚度（b）的乘积成正比。当测定的条件固定，则吸光度只与溶液的浓度有关（图9—1）

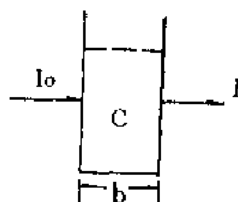


图 9—1 光吸收示意图

用眼睛比较溶液颜色深浅以确定元素含量的方法，称为目视比色法，只能达到半定量。

用光电比色计或分光光度计来测定元素含量的方法，称为光电比色法，可以达到定量的要求。

比色分析的优点是灵敏度高，可分别检出0.1—0.01γ/mL的含量，设备比较简单，操作简便，分析速度快，一般野外驻地，甚至现场都可应用。可测元素达30多种，如Cr、Ni、Co、Fe、Mn、V、Ti、W、Sn、Bi、Mo、Be、Nb、Ta、Cu、Pb、Zn、Sb、Hg、Se、Tl、Ge、Cd、Au、Ag、Pt、Pd、F、Cl、I、P、U等。

二、斑点分析

斑点分析是用试剂与被测元素在固定面积的滤纸上发生化学反应，生成有色沉淀（即色斑），然后将其和已知含量的标准色斑进行比较来确定被测元素的含量。

该方法灵敏度也较高，可检出0.n—0.0nγ/mL的含量，设备简单，操作简便，效率高，成本低，适于野外半定量分析。主要用于分析As、Cu、Ni、Pb、Ag等元素。

三、纸色层分析

纸色层分析是利用某种溶剂溶解滴在滤纸上的试液中的被测元素后，沿滤纸毛细孔上升时，不同元素迁移的距离不同，有的迁移远，有的迁移近（称为色层分离），当用显色剂使各元素显色，即得色层谱，将其与标准色谱对比即可确定元素的含量。

该法灵敏度为0.0nγ/mL，设备简单，成本低，操作简便，快速，适于野外化探样品的半定量分析。该法可同时测定2—4种元素，尤其适于对那些经常共生且性质相似的一组

元素的同时测定，如Cu—Co—Ni、Cu—Co—Ni—Zn、Cu—Pb—Zn、Cu—Pb—Zn—Ni，Nb—Ta，U等。

四、偏提取与冷提取分析

（一）偏提取分析

偏提取分析是用弱的溶剂溶出样品中某种元素的一部分，然后对这部分进行测定。

化探中使用偏提取分析技术，只测定样品中与异常有关的那一部分元素的量，可以提高异常的衬度和规模，以及区分异常的成因（是盐晕抑或是机械晕等）。

例如：苏联某铀矿区，背景区花岗岩中铀主要含在付矿物中，若以2%的苏打溶液（加入H_2O_2）处理样品只能提取出很少量的铀。然而在异常区与矿化有关叠加在围岩上的铀则呈独立矿物（沥青铀矿、铀黑等）形式。这些矿物则易溶于加入H_2O_2的苏打溶液。于是利用上述溶剂作偏提取分析，得到该区铀的异常下限为2ppm，而依据样品全铀分析结果，异常下限则为16ppm。偏提取分析得出铀的原生晕在矿上延伸300m，可达地表，然而依据全铀分析结果，原生晕在矿上延伸仅180m，在地表无异常显示。

该区背景区花岗岩中铅主要呈类质同像混入物赋存于钾长石中，而异常区的铅则是呈极细粒的方铅矿产出。同样用偏提取分析技术，即用1:50（体积比）的盐酸（加入少量NaCl，使浓度达1g/L）处理样品，使方铅矿生成易溶的$Na_2[PbCl_4]$转入溶液，而钾长石中呈类质同像的铅并不转入溶液。这样测得的铅的异常下限为10ppm。用光谱分析样品中铅的总量，异常下限为100ppm。依据偏提取分析圈出铅的原生晕比铅总量圈出的原生晕宽度大3倍，在矿上延伸距离，前者比后者大10倍。

（二）冷提取分析

冷提取分析也是一种偏提取分析，只不过冷提取分析是以柠檬酸铵或稀酸等作溶剂。在常温下将样品中一部分待测元素提取到溶液中，并在不分离样品残渣的情况下进行测定（常用比色法或斑点比色法）。

所测出的元素，主要是由矿物风化后转入溶液中而后被吸附或离子交换吸附存在于粘土，淤泥中的离子；或者是不稳定的次生矿物部分，提取量一般约为样品中总量的5—20%（个别地区可能更高一些）。

尽管提取率低，但提取的恰是形成异常的那部分含量，因而异常更明显。

冷提取分析可供化探人员在采样点或驻地快速测定样品中指示元素的含量，及时发现异常。方法简便，现能半定量分析Cu、Pb、Zn、Co、Ni、As、Ag、Au、U、Mo、Sn、W等十余种元素，用得较多的是Cu和ΣM（重金属总量，即以Zn为主的Zn、Cu、Pb、Bi、Cd等一组金属总量）。我国生产有LT—3型冷提取分析箱，可供野外驻地分析，还设有供野外采样点上使用的就地分析包，作追索矿化或检查异常用。可分析Cu、Co、Ni、As、Mo、P和重金属总量。

五、原子发射光谱分析

基本原理：任何元素的原子都是由带正电的原子核和围绕它高速旋转的带负电的电子组成，最外层的电子称为价电子。在正常情况下，原子处在最低的能量状态，称为基态。当基态原子受到外加能量（热能、电能等）激发时，它的外层电子从低能级向高能级跃迁，此时原子处于激发状态。这一状态下价电子并不稳定，大约在10^{-8}s内便要恢复到较低的能量状态或基态，同时以光的形式释放出多余的能量。由于各种元素原子结构是一

定的，每种元素都能发射某些特征波长的谱线（如铜有327.39nm、282.44nm、297.83nm；铅有283.31nm、280.2nm、266.31nm各条谱线），根据元素特征谱线的有无，就可确定该元素是否存在；根据特征谱线（通常是挑选最强且不受干扰的谱线）的强度就可确定元素的含量。

光谱分析仪器主要由光源，分光系统、检测系统三部分组成（图9—2）。

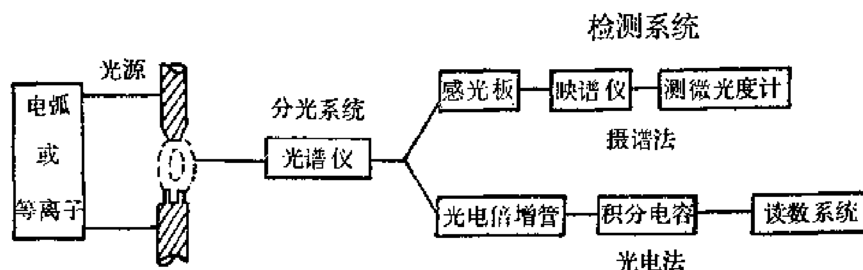


图 9—2　发射光谱分析仪器示意图

化探中大多数仪器光源使用电弧光源，近些年开始使用等离子光源。分光装置过去用棱镜，而当前已逐步为光栅所取代。检测系统过去一直使用照像方法，而当前用光电倍增管直读装置的光电直读发射光谱仪得到广泛应用。这种光电直读发射光谱仪是将分光后的光通过出射狭缝作用于光电倍增管，将光能转变为电信号，由积分电容器储存，当爆光终止时，逐个测量积分电容器上的电压，此电压大小是测定元素含量的度量，并经电子计算机直接换算成含量由打字机自动打出。

发射光谱分析的特点是能同时测定多种元素，无论是样品中的主要、次要元素均可一次测出。目前理论上已能测70多种元素。灵敏度分别为0.1—100ppm、方法简便，不需对样品进行化学处理即可直接测定，分析效率高。近来新型等离子直读发射光谱灵敏度有很大提高，其效率一个五人小组每天能分析16种元素的200—300个化探样品。

所以发射光谱分析是化探中广泛使用的半定量一定量分析手段。

六、原子吸收光谱分析

基本原理：每一元素的原子具有吸收该元素本身发射的特征谱线的性能。分析某一元素时，用能产生该元素特征谱线的光源（如以该元素制作的空心阴极灯）。当这种光源发射的光通过被测元素的基态原子蒸气时，光就被吸收。其吸收的量与样品中被测元素的含量成正比，通过测量光源发射的光通过原子蒸气被吸收的量即可测得元素的量。

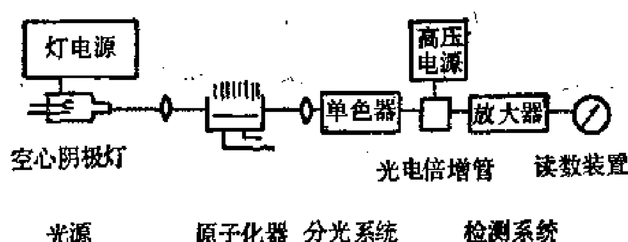


图 9—3　单光束原子吸收光谱分析仪器示意图

原子吸收光谱仪由光源、原子化装置、单色器和检测系统四部分组成（图9—3）。

光源的作用是发射被测元素的特征谱线；

原子化器的作用是产生原子蒸气；

单色器的作用是将被测元素的分析线与其它谱线分开；

检测系统（包括检测器、放大器和读数装置或记录装置）。

原子吸收光谱分析的特点是灵敏度高（一般可达ppm级，准确度和精密度均高，分析速度快，分析范围广，可测定七十多种元素。最广泛用于化探样品的定量分析。

近几年开始发展无火焰原子吸收光谱（用石墨炉及钽舟电热原子化器），它具有更高的灵敏度（许多的元素可达ppb级），并可能用粉末样品直接测定的优点，但精度稍差些。

先进的原子吸收光谱仪带有电子计算机。自动控制和自动打印出结果。

七、测汞仪

利用汞蒸气对汞原子灯发出的253.7nm波长的光的吸收，其吸收的量与汞原子蒸气浓度成正比，通过测定被吸收的量即可测出汞的含量。这种仪器又称冷原子吸收光谱仪。

其灵敏度可达ppb级（一般光谱和比色法测汞只能达ppm级）。

此外汞蒸气和金膜接触时，能被金膜迅速吸附而成一种固溶体，此时金膜的电阻值立即增加，电阻值的增量与所吸附的汞量成正比（百毫微克级），只要测量电阻值的增量就可测出气体中的汞含量。

金膜在150℃下加热10分钟，所吸附的汞就可释放出来。

我国已由海洋三所等单位研制并已正式生产这种携带式金膜测汞仪，可在野外采样点直接测定汞蒸气浓度。

八、萤光分析

物质的分子或原子，经入射光照射以后，其中某些电子被激发至较高的能级。当它们从高能级跃迁至低能级时，如发射出比入射光波长为长的光，则这种光称为萤光。

物质发射的萤光的波长与它的化学组成及结构有关。在一定条件下，萤光的强度与物质的浓度有关。利用萤光强度来测定物质的量，就构成萤光分析法。随着激发源的不同（如可以是紫外线、激光，γ-射线，X-射线，β-射线高能α粒子和质子等），有不同的萤光分析方法。

（一）萤光光度分析

利用紫外光照射物质所产生的萤光强度来确定该物质的浓度。

萤光光度分析在化探中用于铀的测定。将含铀样品和氟化钠制成珠球，用紫外线照射后用固体萤光光度计测量萤光强度，或在萤光灯照射下与标准珠球比较萤光强度确定其铀含量。此法称珠球萤光分析法，其灵敏度可达1×10^{-10}—1×10^{-9}g/L（即0.1—1ppm）。

据报导加拿大设计了一种激光萤光分析仪——U_{A-3}型铀分析仪，测液体中的铀，每次测量只需5—6mL样品，灵敏度为0.05ppb，每小时可测30个样品。

（二）原子萤光分析

某元素的基态原子蒸气，在吸收元素发射的特征波长的光线以后，从基态激发至激发态，当这些原子由激发态跃迁至基态时就发射出萤光。各种元素的原子所发射的萤光波长是不同的，且萤光强度与试样中该元素在原子化器中的基态原子数成正比，故可用测定萤光强度来测定试样中元素的含量。

原子萤光光谱仪由光源、原子化器、单色器，检测系统组成（图9—4）。

该方法灵敏度高（ppm级，甚至ppb级）选择性好，干扰小，操作简单。

（三）X-射线萤光分析

基本原理，当X-射线（初级X-射线）照射待测样品中的各种元素、X-射线中的光子便与样品的原子发生碰撞，并使原子中的一个内层电子被轰击出来，此时原子内层电子空

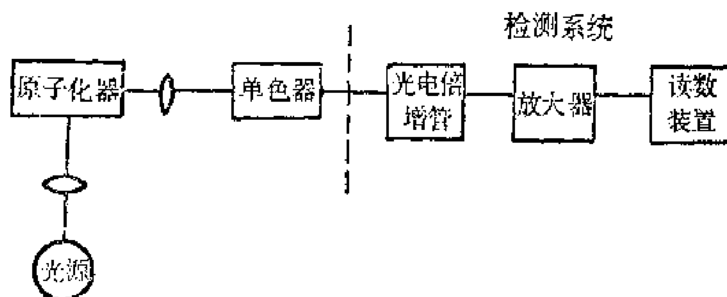


图 9—4 原子荧光分析仪器示意图

位，将由能量较高的外层电子来补充，同时以X-射线形式释放出多余的能量，这种次级X-射线叫做X-射线荧光（图9—5）。各种元素所发射出来的X-射线荧光的波长是特定的，决定于它们的原子序数，X-射线荧光强度与元素含量有关。于是根据X-射线荧光波长即可确定有哪些元素存在；根据谱线的强度即可确定元素的含量。

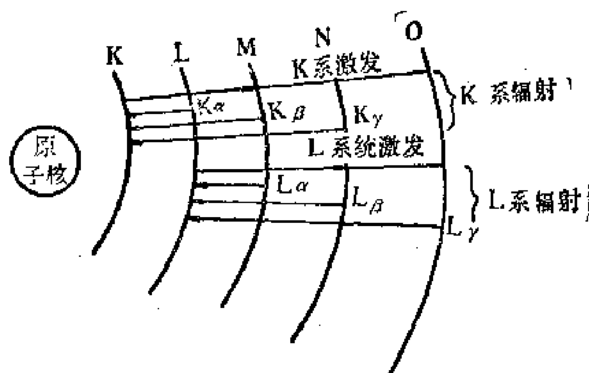


图 9—5 特征X-射线产生示意图

X-射线荧光光谱仪主要由光源、分光系统、检测系统几部分组成（图9—6）。

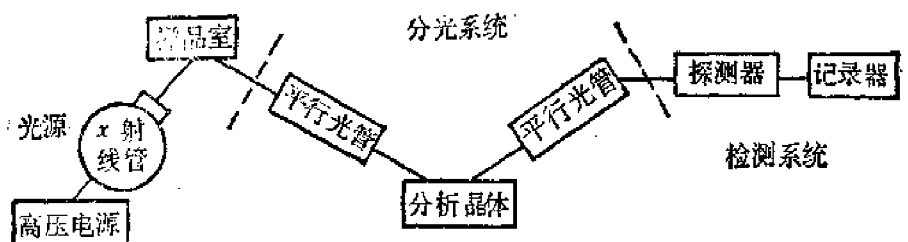


图 9—6 X-射线荧光光谱仪器示意图

该方法的特点：X-射线荧光的谱线简单。易于鉴别，干扰也很小，故方法选择性高，不仅适用于微量组分（ppm）的测定，也适用于高至接近100%的含量组分的测定，且具有相当高的准确度。该方法不损坏样品，故同一试样可重复进行分析。目前不少X-射线荧光光谱仪配有电子计算机，使分析工作自动化，可在数分钟内同时测定30多种元素含量。

适用于原子序数5（B）、6（C）、8（O）、9（F）至92（U）的元素测定。

（四）携带式低能放射源X-射线荧光仪

基本原理：利用放射性同位素放出的γ-射线作为激发源，照射激发样品中的元素，使之产生X-射线荧光。由于不同元素被激发出的X-射线的波长不同，并且X-射线荧光的强度与元素含量有关，故根据X-射线的波长可以确定样品中有哪些元素，根据谱线的强度即可确定元素的含量。

如利用钚（^{238}Pu）或镅（^{241}Am）照射样品，试样中待测元素便激发产生特征X-射

线，选择合适的平衡滤光片（分析不同元素，选择不同的平衡滤光片），滤去其它干扰成分，使待测元素的特征X-射线通过，照射到由碘化钠晶体与光电倍增管组成的闪烁晶体探测器上，闪烁器的主要功能是将幅射能转变成电脉冲信号，通过脉冲幅度分析器和读示装置（定标器、石英钟针时器及数字电路等）最后以数字显示出待测元素的含量（图9—7）。

这种仪器可以制作得比较轻便，测定元素从原子序数22（Ti）到92（U），分析误差在±10%以下，一般在±5%以内。分析速度快，一两分钟就能分析一个样品，样品不需经任何处理，对岩石、粉末以至液体都可直接进行分析，可以在地表露头、探槽、浅井、坑道表面以及钻孔岩心上直接测定元素含量。但该仪器目前灵敏度还不高，对大多数元素分析灵敏度在0.n%—0.0n%之间，对于圈定矿化地段，确定矿与非矿的界限是十分有利的，还不能满足化探工作的需要，只能用于化探高异常的检查。国内已有重庆地质仪器厂生产的HYX—1型轻便X-射线萤光仪，主机重 7kg，探头重 1.5kg，能测Fe、Mn、Cr、Co、Ni、Cu、Pb、Zn、W、Sn、Mo、Ba、Sb、Ag等十几个元素。

据说改进后的仪器，使用Si（Li）半导体探测器和轻便多道脉冲幅度分析器，灵敏度已提高到1—10ppm，可以对化探样品进行分析。

九、极谱分析

它是一种特殊条件下进行的电解分析。它用滴汞电极来电解被分析物质的稀溶液，并根据得到的电压电流曲线，以半波电位（扩散电流一半所对应的电位）确定何种元素存在，以极限扩散电流（扩散电流减去残余电流）确定元素的含量（图9—8、9—9）。

该方法的灵敏度一般可达1μg—1mg/L，新的极谱技术可提高3—4个数量极，甚至提高到 6 个数量级（如催化极谱法测Pt族元素），相对误差约 2—5%，一份试液（只需几

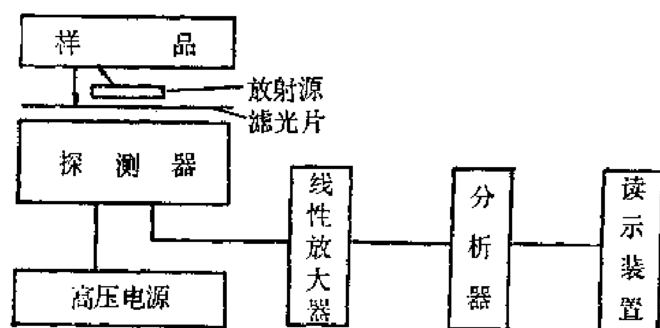


图 9—7 携带式X萤光分析仪器示意图

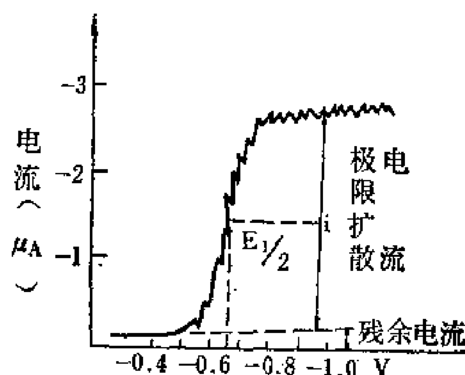


图 9—8 极谱图（示意）

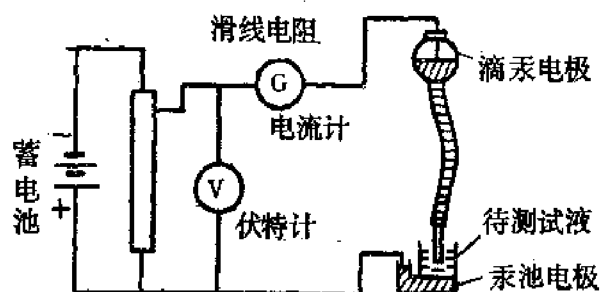


图 9—9 极谱分析仪器示意图

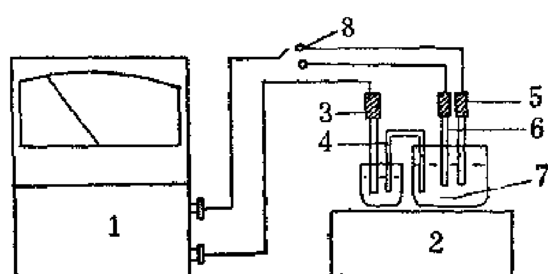


图 9—10 离子电极测定装置示意图

1—离子计；2—磁力搅拌器；3—甘汞电极；4—盐桥；5—氟电极；6—氯电极；7—搅拌棒；8—转换开关

mL）可同时测几个组分，并且试液可多次重复测定。

十、离子选择性电极

它是一种电位分析法。简单地说是用一对电极，一个叫指示电极（其电位随被测离子浓度变化），另一个叫参比电极（电位不受溶液组成变化的影响，具恒定值，起电压传递作用）插入待测溶液，当把两电极连接起来，构成一个原电池时，二极间的电位差完全取决于溶液中被测离子的浓度（电位差和离子浓度的对数成线性关系，图9—10）。

如测金属阳离子用该离子选择性电极作指示电极，则：

$$\Delta E=\frac{0.05916}{n}\lg[M^{n+}]$$

$[M^{n+}]$为n价金属阳离子M的浓度

如测阴离子用该离子选择性电极作指示电极，则

$$\Delta E=-\frac{0.05916}{n}\lg[X^{n-}]$$

$[X^{n-}]$为n价阴离子X的浓度。

于是测定两电极间的电位差，即可求得被测离子的浓度。

为了测各种离子，可以制作各种离子的指示电极，它的电极的膜电位只与溶液中该离子的浓度对数成线性关系，故称为离子选择性电极。如Cl离子选择性电极其膜电位只与溶液中Cl离子浓度有关等等。因此用不同的离子选择性电极就可测定溶液中相应的离子浓度。现在能制的离子选择性电极有数十种，可测30多种离子。

该方法灵敏度高，有的离子可达ppb级，设备较简单，测定速度快，测定离子与干扰离子一般不需要进行分离。化探中F、Cl、Br、I的测定即用此法。

十一、中子活化分析

基本原理：用中子束照射样品，使中子与样品中各种元素的原子核发生反应，而使样品中各种元素被活化，生成各种放射性同位素。各种放射性同位素具有特定的半衰期和放出具有一定特征能量的γ-射线，并且放射性同位素的量越多，放出的γ-射线强度越大，因此测定放射性同位素的半衰期和γ-射线的能量就能确定是何种元素，测定γ-射线的强度就能确定元素的含量。

测定元素的量多用相对分析法：将一已知量的标准样品和待测样品在相同条件下进行照射和测量，根据下列公式即可计算待测元素含量。

$$\frac{I_s}{W_s}=\frac{I_x}{W_x}$$

X_s——标样中元素含量，

I_s——标样的放射性强度，

W_x——待测样品中元素的含量，

I_x——待测样品中放射性强度。

中子活化分析目前使用的中子源分为三大类：

同位素中子源：利用放射性同位素核衰变放出的具有一定能量的射线去轰击某些靶物质，实现发射中子的核反应；

加速器中子源：利用各类加速器加速的带电粒子去轰击某些靶核，可以引起发射中子

的核反应；

反应堆中子源：利用原子反应堆中产生的中子源。

在化探中多用原子反应堆中的中子轰击样品，然后测量它们的γ-射线的能量和强度，以确定样品中存在的元素及其含量，这种方法被称为热中子活化分析。

这种方法灵敏度高（10^{-6}—10^{-11}g，少数达10^{-13}或10^{-14}g）、精确度、准确度都极佳，能分析80余种元素，对样品无破坏。但由于费用昂贵，测定时间较长，在化探分析中目前仅用于标准样的定值，分析其它分析方法灵敏度不够的元素，以及检查其他分析方法的误差等。

国外的动向有车载中子活化分析—野外流动实验室(加拿大)；地面中子活化分析(美、苏)、海底中子活化分析（美国），直接对地面和海底进行测定。

表 9—1　辽宁地矿局中心实验室区域化探样品采用的分析方法

采用方法	测定元素	需要人员	工作效率	质量情况
XRF法（日本3080）	Na、K、Mg、Al、Si、Ca、Fe、P、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Ba、Pb、Th	5人（包括制[illegible]工1名）	按左栏配备人数测定37种元素，平均每一工作日可完成50—60个样品 工作效率：一个图幅(2000样品)，37个元素，28人需40个工作日	按83年全年四个图幅5500个样品统计， 1.数据报出率100% 2.一级标样合格率97.6% 3.二级标样合格率98.7% 4.重复分析样合格率99.3% 各种方法的相对标准差， XRF　4.63% AAS、ICP—P、COL、POL、ISE　13—18% AAN(测Cd)、AFS、OES　21--25% AAN(测Au)　93%
ICP—P法	B、Be、La	[illegible]人（包括工人1名）		
OES法	Ag、Sn	4人		
POL法	Mo、W	4人		
ISE法	F			
AAN法	Au、Cd	6人		
AFS法	As、Bi、Hg、Sb	4人		
AAS法	Li	2人	工作效率，2000样品，2个元素，6个，需40工作日	
COL法	U	4人		

注：XRF——X-射线荧光光谱法，
ICP—P——等离子粉末光谱分析法，
OES——发射光谱法，
POL——极谱法，
ISE——离子选择电极法，
AAN——石墨炉原子吸收法，
AFS——原子荧光光谱法，
AAS——原子吸收光谱法，
COL——比色法。

表 9—2　等离子质谱元素分析系统检出限

ng　ml⁻¹(ppb)

（3σ，10秒积分）

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	O
H																H	He
0.06 Li	0.1 Be											0.08 B	50 C	N	O	30* F	Ne
0.06 Na	0.10 Mg											0.1 Al	10 Si	2* P	1* S	1* Cl	Ar
1* K	5 Ca	0.08 Sc	0.06 Ti	0.03 V	0.02 Cr	0.04 Mn	0.2 Fe	0.01 Co	0.03 Ni	0.03 Cu	0.08 Zn	0.08 Ga	0.08 Ge	0.4 As	1 Se	100 Br	Kr
0.02 Rb	0.02 Sr	0.01 Y	0.03 Zr	0.02 Nb	0.08 Mo	Tc	0.05 Ru	0.02 Rh	0.06 Pd	0.01 Ag	0.07 Cd	0.01 In	0.03 Sn	0.02 Sb	0.04 Te	0.01 I	Xe
0.02 Cs	0.02 Ba	0.01 La	0.03 Hf	0.02 Ta	0.06 W	0.06 Re	0.01 Os	0.06 Ir	0.08 Pt	0.08 Au	0.08 Hg	0.05 Tl	0.02 Pb	0.06 Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

0.01 Ce	0.01 Pr	0.01 Nd	Pm	0.04 Sm	0.02 Eu	0.04 Gd	0.01 Tb	0.04 Dy	0.01 Ho	0.02 Er	0.01 Tm	0.03 Yb	0.01 Lu
0.02 Th	Pa	0.02 U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

* μg mL⁻¹

（斜线格）负离子型（F、S、Cl）

第三节　分析方法的选择

选择分析方法主要依据工作的目的和任务，工作区的地球化学特点、样品的性质和分析方法本身的特点以及经济效益等。

工作的目的和任务决定分析项目的多少、灵敏度、精密度和准确度的要求。

工作区的地球化学特点决定元素的分布，有哪些元素、含量高低的范围。

样品的性质，如是水样、气体样或固体样等，不同的样品可用不同的方法。

方法本身特点，如能达到的灵敏度、精密度、准确度、测程、操作是否简便等。

经济效益是指人力、物力、财力、时间的消耗是否省。

综合以上因素选择适当的分析方法。

例如：为了完成区域化探样品的分析，往往由于分析项目多，灵敏度、精度、准确度要求比较高，所以常需多种方法配合，以辽宁实验室为例（表9—1）。

近期获悉美国联合仪器公司生产了一种等离子质谱元素分析系统（SCIEX—ELAN—ICP/MS型元素分析系统）可分析75种元素，灵敏度分别达0.01—10ppb（表 9—2），并可

快速测定同位素比值。分析精度约为0.5%，测程可达6个数量级，无需稀释即可测定同一样品中宏量和微量组分，预计将这种分析系统用于化探样品分析，可取得更大的地质找矿效果和更好的经济效益。

第十章 资 料 整 理

化探资料整理是对获得的大量第一性资料（包括各种测定的数据及基础地质资料等）进行质量检查、运算处理和综合分析，并从中引出规律性的东西来，然后把所得结果用一定的图表和文字表达出来。资料整理工作应在日常工作中及时进行，只是全面、系统的资料整理则往往构成化探工作的一个阶段。

化探原始资料的主体是各种测定数据。关于这些数据的质量如何检查？以及如何处理？才能充分揭示出隐藏在数据中的有用信息，这在化探中是十分重要的事情，也是值得进一步探索的问题。下面介绍目前常用的一些做法。

第一节 数据的质量评定

一、分析灵敏度的检查

分析灵敏度能否满足化探的要求，可用如下方法来判断：

能报出测区内全部或90％以上样品的分析结果，说明所用分析方法已能完全满足本区的化探要求；

能报出样品总数80％以上分析结果者，说明所用分析方法灵敏度基本满足本区化探要求；

如果50％以上样品不能报出分析结果者，所用分析方法灵敏度不能满足本区化探的要求。

二、采样、分析误差的检查

分析的误差在日常工作中可通过内检和外检来检查。

（一）内部检查

抽取分析样品（副样）的3—5％送原分析单位进行重份分析，用以检查偶然误差的大小，偶然误差符号或正、或负，无一定规律，检查分析结果计算相对偏差和合格率。

$$相对偏差(\delta)=\frac{|C_1-C_2|}{C_1+C_2}\times 100\%$$

C_1——第一次分析结果，

C_2——第二次分析结果。

$$对一批样品合格率(\eta)=\frac{符合相对偏差要求的样品数}{检查样品总数}\times 100\%$$

合格率要求在85％以上，才算整批样品质量合格，但是不合格(即超过允许误差范围)的那些样品需再进行分析，改正后才能报结果。

如果检查结果合格率达不到85％时，可扩大检查样品数(至原始分析总量的10—20％)，若其结果达到合格率，仍可认为整批样品分析质量合格，并将不合格样品进行再分析，改正后再将结果报出。若其结果仍达不到合格率的要求，显然该批数据不能利用。

（二）外部检查

由分析样品（副样）中挑1—3%样品送高一级分析单位分析，以检查是否有系统误差存在。系统误差符号系统偏正、或系统偏负，有一定规律。若系统误差显著应及时找出原因，改进分析方法、以消除系统误差。

采样加分析误差的检查，可通过布置一定的重复取样点，其工作量约占全部的3—5%，重复取样点的分布要求既有背景地段，又有异常地段。把两次结果画在一张图上，看异常的位置、幅度、宽度有否显著的差异。这种方法简单易行，只有定性描述，不怎么严格。例如图10—1所示某地Cu、V二元素二次取样对比图，由图上可看出Cu两次取样分析结果符合程度较好，误差小，而V两次取样分析结果符合程度不好，其误差较明显。

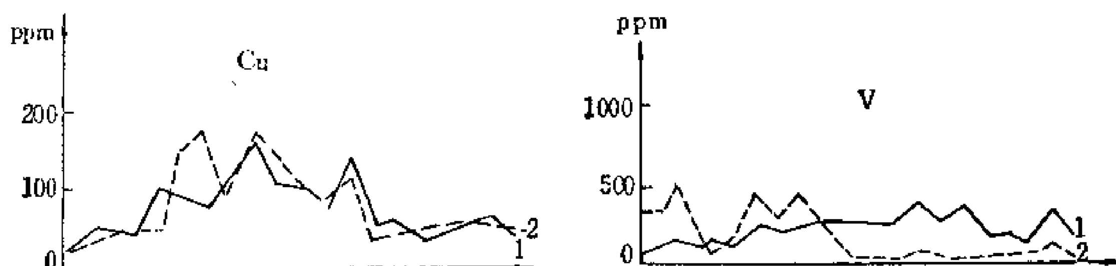


图 10—1　某地重复采样分析对比图
（据陕西二物）

还可运用方差分析来检查采样分析的误差，方差分析是一种数理统计的方法，它可为采样分析误差的大小提供定量评价的指标。

化探中运用方差分析的基本思想是：化探样品中元素含量的变化，有由元素的自然变化引起；有由采样分析的系统误差和偶然误差引起。从找矿角度考虑，只要数据中包含的采样分析的系统误差和偶然误差不致显著地歪曲和掩盖它在所研究对象中的自然变化，即数据的变化主要由元素自然变化引起，就可以认为数据可靠。运用方差分析即可解决这个问题。

化探中应用方差分析通常有两种做法：

1．两因素方差分析

设全区采样地点数为n（$n\geq30$），每个采样地点采集了一个样品，每个样品在不同分析条件下进行了m次分析，（一般$m=2$，比如样品送外检分析）或在每个采样点重复采一次样。共采两个样，每个样分析一次，所得数据则可分别用两因素方差分析进行分析，以估量这一地区的分析误差的大小（前者），或采样与分析误差的大小（后者），及它是否足以掩盖或歪曲元素在不同采样点上的真实含量变化。

两因素方差分析的数学模型：

$$X_{ij}=\mu+\alpha_i+\beta_j+\varepsilon_{ij} \quad (i=1,2,\cdots\cdots n) \quad (j=1,2)$$

式中　X_{ij}——第i个样点样品第j次分析（或第j次采样分析）结果；

μ——某元素含量总平均值（代表真值的平均值）；

α_i——第i个样点的真值与含量真值平均值之差。以第i个样品两次分析含量平均值（或第i个样点两个样品分析含量平均值）与含量总平均值之差代替；

β_j——第j次分析（或第j次采样分析）的系统误差，以第j次i个样品分析的平均值（或第j次采样i个样品分析的平均值，与含量总平均值之差代替；

ε_{ij}——分析（或采样与分析）的偶然误差。

以上述数学模型为依据，经过复杂的数学推导，从而得出以下具体做法：

（1）将原始数据列表（表10—1），并求表中所列各项和。

（2）列出方差分析表（表10—2），并计算表中所列离差平方和、自由度、方差的值。

表 10—1　原始数据表

样号	x_{i1}	x_{i2}	$x_{i1}+x_{i2}$	x^2_{i1}	x^2_{i2}	$(x_{i1}+x_{i2})^2$
1	x_{11}	x_{12}	$x_{11}+x_{12}$	x^2_{11}	x^2_{12}	$(x_{11}+x_{12})^2$
2	x_{21}	x_{22}	$x_{21}+x_{22}$	x^2_{21}	x^2_{22}	$(x_{21}+x_{22})^2$
2						
2						
2						
n	x_{n1}	x_{n2}	$x_{n1}+x_{n2}$	x^2_{n1}	x^2_{n2}	$(x_{n1}+x_{n2})^2$
总和	$\sum_{i=1}^{n} x_{i1}=$	$\sum_{i=1}^{n} x_{i2}=$	$\sum_{i=1}^{n}(x_{i1}+x_{i2})$	$\sum_{i=1}^{n} x^2_{i1}=$	$\sum_{i=1}^{n} x^2_{i2}=$	$\sum_{i=1}^{n}(x_{i1}+x_{i2})^2$
总和平方	$\left(\sum_{i=1}^{n} x_{i1}\right)^2=$	$\left(\sum_{i=1}^{n} x_{i2}\right)^2=$	$\left[\sum_{i=1}^{n}(X_{i1}+x_{i2})\right]^2=$			

注：表中x_{i1}为i样点样品第一次分析（或第一次采样分析）结果；
x_{i2}为i样点样品第二次分析（或第二次采样分析）结果。

（3）最后计算方差比，进行F检验。

统计量：

$$F_1=\frac{MS_a}{MS_e}\qquad F_2=\frac{MS_\beta}{MS_e}$$

利用F_1可检验采样点之间元素含量自然变化是否显著大于分析（或采样与分析）的偶然误差的变化。即元素含量自然变化是否被分析（或采样与分析）的偶然误差所掩盖或歪曲。若$F_1>F_a^{(n-1,n-1)}$则未被掩盖或歪曲。

利用F_2可检验分析（或采样与分析）的系统误差是否显著，要求不要显著，即$F_2<F_a^{(1,n-1)}$。若$F_2>F_a^{(1,n-1)}$则说明数据中系统误差显著。这时可进一步计算$MS_e\%$，$\left(MS_e\%=\frac{MS_e}{MS_a+MS_e}\times100\%\right)$若$MS_e\%<20\%$则数据还可利用，只是使用条件受到限制，只适用于该分析单位所提供的数据范围内对比使用。

表 10—2 方差分析表

离差源	离差平方和	自由度	方差
总	$SS_{总}=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}(x_{ij}-x)^2$ $=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}x_{ij}^2-\frac{1}{nm}(\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}x_{ij})_2$	$nm-1$	
行间	$SS_{\alpha}=m\sum_{i=1}^{n}(x_i-x)^2$ $=\frac{1}{m}\sum_{i=1}^{n}\Big(\sum_{j=1}^{m}x_{ij})^2-\frac{1}{nm}\Big)\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}x_{ij})^2$	$n-1$	$MS_{\alpha}=\frac{SS_{\alpha}}{n-1}$
列间	$SS_{\beta}=n\sum_{j=1}^{m}(x_j-x)^2$ $=\frac{1}{n}\sum_{j=1}^{m}\Big(\sum_{i=1}^{n}x_{ij})^2-\frac{1}{nm}\Big(\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}x_{ij})^2$	$m-1$	$MS_{\beta}=\frac{S\beta}{n-1}$
剩余	$SS_{e}=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}(x_{ij}-x_i-x_j+x)^2$ $=SS_{总}-SS_{\alpha}-SS_{\beta}$	$(n-1)(m-1)$	$MS_{e}=\frac{SS_{e}}{(n-1)(m-1)}$

另一种检验的方法可利用以下统计量：

$$F_1^*=\frac{MS_{\alpha}}{MS_{\beta+e}} \qquad MS_{\beta+e}=\frac{SS_{\beta}+SS_{e}}{(m-1)+(n-1)}=\frac{SS_{\beta}+SS_{e}}{n}$$

$$F_2^*=\frac{MS_{\beta}}{MS_{e}}$$

若$F_1^*>F_{\alpha}^{(n-1,n)}$则表明数据中自然变化比分析（或采样与分析）的系统误差和偶然误差的方差显著。这是我们所希望的。然后验检F_2^*，若$F_2^*<F_{\alpha}^{(m-1,n-1)}$则说明分析（或采样与分析）系统误差不明显。如果上述两点都得到满足，从而可以认为数据质量十分良好，可以充分利用。

若$F_1^*>F_{\alpha}^{(n-1,n)}$，$F_2^*>F_2^{(m-1,n-1)}$，虽然这表明数据自然变化是明显的，但分析(或采样与分析）的系统误差显著，数据使用受到限制，只适于在该分析单位所提供的数据范围内对比。

若$F_1^*<F_{\alpha}^{(n-1,n)}$，无论$F_2^*<F_{\alpha}^{(m-1,n-1)}$或$F_2^*>F_{\alpha}^{(m-1,n-1)}$，则表明分析（或采样与

分析)的系统误差和偶然误差已严重歪曲或掩盖了数据的自然变化，这时数据无法利用。这里$F_2^* < F_a^{(m-1,n-1)}$表明偶然误差有着决定的影响；$F_2^* > {}_aF^{(m-1,n-1)}$表明系统误差有着决定的影响。

2．三层套合方差分析

设全区采样点数为a（a≥30），每个采样点采集了b个样品，每个样品进行了C次分析（在区域化探工作中b、c实际上都等于2），则所得数据可用一个三层套合的方差分析进行分析，以估量这一地区的采样、分析误差的大小及它们是否足以掩盖或歪曲元素在不同采样点上的其实含量变化。

三层套合方差分析的数学模型如下：

$$X_{ijk}=\mu+\alpha_i+\beta_{ij}+\varepsilon_{ijk}$$

式中 X_{ijk}——第i个样点第j个样品第k次分析结果；

μ——地区全部样品中元素含量的总平均值（代表样品真值的平均值）；

α_i——第i个样点上的真值与总平均值的偏离，故$\mu+\alpha_i$代表一个样点元素的真实含量；

β_{ij}——第i个样点上第j个样品中的真值与第i个样点上元素含量真值的偏离，故$\mu+\alpha_i+\beta_{ij}$代表第i个样点上第j个样品元素含量的真值；

ε_{ijk}——第i个样点上第j个样品第k次分析结果与第j个样品中元素含量真值的偏离，故$\mu+\alpha_i+\beta_{ij}+\varepsilon_{ijk}$代表第$i$个样点上第$j$个样品第$k$次分析数值。

具体做法：

（1）将原始数据列表（表10—3），并求表中所列各项和。

（2）列出方差分析表（表10—4）并计算表中所列各项离差平方和、自由度和方差。

（3）计算方差比进行F检验：

统计量：

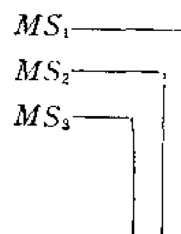
$$F_1=\frac{MS_1}{MS_2} \qquad F_2=\frac{MS_2}{MS_3}$$

利用统计量F_1可检验采样地点间元素含量自然变化是否显著大于采样与分析误差的变化，即元素含量自然变化是否被采样与分析误差所掩盖或歪曲。若$F_1>F_2^{((a-1),a(b-1))}$则未被掩盖和歪曲。

利用统计量F_2可检验采样误差是否显著地大于分析误差，估计地区采样与分析误差的大小。若$F_2>F_2^{(a(b-1),ab(c-1))}$说明采样误差大于分析误差，反之则分析误差大于采样误差。

（4）计算方差分量：

方差分析将X_{ijk}的总离差分离成与每一层次相联系的方差，方差代表对于相应层次离差的总估量，所以方差中包含有各个套合于其中的低层次的贡献，如右图所示：



因而将每一层次上的方差减去低层次的方差然后用样本数除之，就得出在本层次中的方差分量（样本大小代表方差分量的倍数）。方差分量的计算如下（表10—5）。

根据方差分量可计算V值 $V=\dfrac{S_\alpha^2}{S_\beta^2+S_\varepsilon^2}$

表 10—3　原始数据表

	X_{ijk}	X^2_{ijk}	$(\sum\limits_k X_{ijk})^2$	$(\sum\limits_j\sum\limits_k X_{ijk})^2$
1	X_{111}	X^2_{111}	$(\sum\limits_k X_{11k})^2$	$(\sum\limits_j\sum\limits_k X_{1jk})^2$
	X_{112}	X^2_{112}		
	X_{121}	X^2_{121}	$(\sum\limits_k X_{12k})^2$	
	X_{122}	X^2_{122}		
2	X_{211}	X^2_{211}	$(\sum\limits_k X_{21k})^2$	$(\sum\limits_j\sum\limits_k X_{2jk})^2$
	X_{212}	X^2_{212}		
	X_{221}	X^2_{221}	$(\sum\limits_k X_{22k})^2$	
	X_{222}	X^2_{222}		
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
a	X_{a11}	X^2_{a11}	$(\sum\limits_k X_{a1k})^2$	$(\sum\limits_j\sum\limits_k X_{ajk})^2$
	X_{a12}	X^2_{a12}		
	X_{a21}	X^2_{a21}	$(\sum\limits_k X_{a2k})^2$	
	X_{a22}	X^2_{a22}		
Σ	$\sum\limits_i\sum\limits_j\sum\limits_k X_{ijk}$	$\sum\limits_i\sum\limits_j\sum\limits_k X^2_{ijk}$	$\sum\limits_i\sum\limits_j(\sum\limits_k X_{ijk})^2$	$\sum\limits_i(\sum\limits_j\sum\limits_k X_{ijk})^2$

表 10—4　方差分析表

离差源	离差平方和	自由度	方差
采样点间	$SS_1=\dfrac{\sum\limits_i(\sum\limits_j\sum\limits_k X_{ijk})^2}{bc}-\dfrac{(\sum\limits_i\sum\limits_j\sum\limits_k X_{ijk})^2}{abc}$	$a-1$	$MS_1=\dfrac{SS_1}{a-1}$
样品间	$SS_2=\dfrac{\sum\limits_i\sum\limits_j(\sum\limits_k X_{ijk})^2}{c}-\dfrac{\sum\limits_i(\sum\limits_j\sum\limits_k X_{ijk})^2}{bc}$	$a(b-1)$	$MS_2=\dfrac{SS_2}{a(b-1)}$
分析间	$SS_3=\sum\limits_i\sum\limits_j\sum\limits_k X^2_{ijk}-\dfrac{(\sum\limits_i\sum\limits_j\sum\limits_k X_{ijk})^2}{c}$	$ab(c-1)$	$MS_3=\dfrac{SS_3}{ab(c-1)}$
总的	$SS_{总}=\sum\limits_i\sum\limits_j\sum\limits_k X^2_{ijk}-\dfrac{(\sum\limits_i\sum\limits_j\sum\limits_k X_{ijk})^2}{abc}$	$abc-1$	

V值如果接近1，则所得图件是无价值的，如$V>3$，则图件将是很可靠的。

为了保证数据的可靠性，我国区域化探暂行规定中提出了一个质量监控的初步方案：

每年在开始工作时，将一级标准样及二级标准样在一起分析若干次，同时调整工作条件，使分析误差在允许范围内，再大规模进行生产。

生产工作中以每50个（大约数）样品为一批，其中密码插入4个二级标准样，以检查

表 10—5　方差分量表

层　次	差　值	样本大小	方　差　分　量
采样点	MS_1-MS_2	bc	$S^2_\alpha=\frac{MS_1-MS_2}{bc}$
样　品	MS_2-MS_3	c	$S^2_\beta=\frac{MS_2-MS_3}{c}$
分　析	MS_3	1	$S^2_\varepsilon=MS_3$

批之间的偏差，按批或按日计算插入的标准样分析值的几何平均值或者计算分析值与标准样的最佳估计值之间的对数差平均值。以这些数值为纵座标，批或日为横座标，绘制质量监控图，从图上看哪一批（日）或哪一段时间内的数值有很大偏离，就及时检查原因，甚至返工重作。

每隔一段时间，例如半月或一月集中对一组一级标准样进行多次分析，其分析数量约占一个图幅上分析样品数的1%，从这些数据的对数平均值可以研究图幅与图幅间、或省与省间的偏差。

另外每50个样品为一批，在其中插入4—8个重复样，这是为了研究工作区采样与分析误差的起伏是否影响元素的自然变化之用。

第二节　背景值及异常界限的确定

背景值和异常界限确定正确与否对化探找矿效果关系很大，高了容易漏掉异常，低了不是异常当作了异常，都不能得到好的找矿效果。

目前在确定背景值和异常界限时常用的方法有图解法（剖面图解法、直方图解法、概率格纸图解法）、计算法。除剖面图解法外，其余图解法和计算法都属于概率统计的方法。

通常确定背景值和异常界限时应遵循以下的一些原则：

1．尽量选取远离已知矿化地区的样品；

2．按工区不同地质单元统计，例如按不同时代的地层，不同的岩性等进行统计；

3．每个单元的样品数在50—100个左右或更多一些；

4．如有少量特高含量应剔除，以避免计算结果偏高。最好先粗略地计算出平均值$\overline{x}$和标准离差S_x，把大于$\overline{x}+3S_x$的数据去掉。

运用概率统计法求背景值和异常界限是以元素含量（或其它地球化学指标）在所研究的地质体中呈正态或对数正态分布为基础。所以在运用这些方法时首先必须对所研究的地质体中元素的含量等概率分布型式进行检验。

目前化探中用以检验正态（或对数正态）分布型式常用的方法有偏度、峰度检验法和概率格纸检验法。

1．偏度，峰度检验法：

正态分布的概率密度函数的理论公式如前所述：

$$f(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}e^{\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

对数正态分布的概率密度函数的理论公式为：

$$f(\lg x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(\lg x)}e^{\frac{-(\lg x-\overline{\lg x})^2}{2\sigma^2(\lg x)}}$$

上述函数图形如下图（图10—2）。

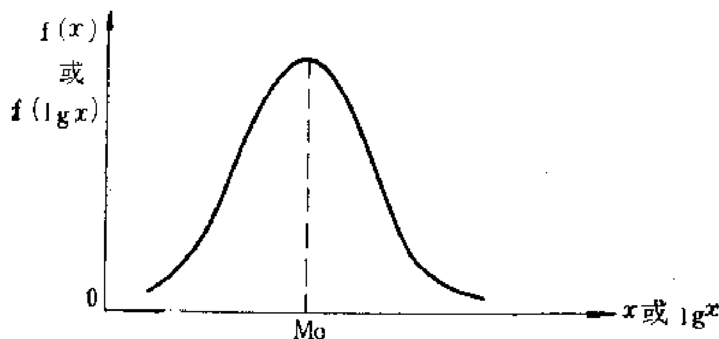


图 10—2 正态概率密度函数图

上述函数图形的基本特征是：两翼对称，最大概率密度值对应于众值（M_0），偏离众值概率密度值呈非线性下降。

检验的实质是考察经验频率密度曲线对于理论曲线偏离程度是否超出了允许限度。经验频率密度曲线对理论曲线不能偏斜太多，也不能太陡太缓。据此提出二个统计量来检验，一个是偏度γ_1（描述曲线的偏斜程度）；一个是峰度γ_2（描述曲线的陡缓程度）。其计算公式如下：

数据不分组时：

$$偏度\gamma_1=\frac{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(x_i-\bar{x})^3}{\sigma^3}$$

$$峰度\gamma_2=\frac{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(x_i-\bar{x})^4}{\sigma^4}-3$$

$$标准离差\sigma=\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(x_i-\bar{x})^2}$$

式中：x_i——第i个样品中x的值（i=1、2、…，N）；

$\bar{x}$——x的算术平均值；

N——子样的数目。

数据分组时：

$$偏度\gamma_1=\frac{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n^*}f_i(x_i-\bar{x})^3}{\sigma^3}$$

$$峰度\Upsilon_2=\frac{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n} f_i^*(x_i-\bar{x})^4}{\sigma^4}-3$$

$$标准离差\sigma=\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n} f_i^*(x_i-\bar{x})^2}$$

$$偏度\Upsilon_1=\frac{\sum_{i=1}^{n} f_i(X_i-\bar{x})^3}{\sigma^3}$$

$$峰度\Upsilon_2=\frac{\sum_{i=1}^{n} f_i(X_i-\bar{x})^4}{\sigma^4}-3$$

$$\sigma=\sqrt{\sum_{i=1}^{n} f_i(X_i-\bar{x})^2}$$

式中 X_i——第i组的组中值，($i=1$、2，……，n)

x —— x的算术平均值，

f_i^*——第i组的频数，

n ——分组数，

N——子样的数目，

f_i——第 i 组的频率。

概率统计理论已经证明，当母体服从正态分布时，若子样较大（$N>100$），则统计量偏度（Υ_1），峰度（Υ_2）均近似服从如下正态分布：

$$\Upsilon_1\approx N(0,\ \sqrt{\frac{6}{N}})\qquad \Upsilon_2\approx N(0,\ \sqrt{\frac{24}{N}})$$

因此，若母体服从正态分布，给定信度$\alpha=0.05$时，则Υ_1的临界值不超过$\pm 2\sqrt{\frac{6}{N}}$，即$|\Upsilon_1|<2\sqrt{\frac{6}{N}}$；$\Upsilon_2$的临界值不超过$\pm 2\sqrt{\frac{24}{N}}$即$|\Upsilon_2|<2\sqrt{\frac{24}{N}}$。

如果根据实测数据，计算Υ_1，Υ_2的值，都满足上述要求，则说明数据在所研究的地质体中服从正态分布，有一个不满足，则说明数据不服从正态分布。

在检验对数正态分布时，只需先将原始数据x_i转换为对数（即$\lg x_i$），x_i取 对数分组后的组中值，$\bar{x}$为对数平均值（$\lg\bar{x}$），然后计算Υ_1,Υ_2，其余检验步骤相同。

实例：将某铜矿甲地段背景区土壤样品中铜的分析结果按对数含量分组，用偏度、峰度检验法检验概率分布型式(表10—6)。

$$\sigma=\sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n}(X_i-\bar{x})^2 f_i^*}=\sqrt{\frac{1}{100}\times 4.20}=0.2049$$

表 10—6　偏度、峰度计算统计表

对数含量间隔	组中值 X_i	频数 f_i^*	$f_i^* \cdot X_i$	$(X_i-\bar{x})$	$(X_i-\bar{x})^2$	$f_i^*(X_i-\bar{x})^2$	$(X_i-\bar{x})^3$	$f_i^*(X_i-\bar{x})^3$	$(X_i-\bar{x})^4$	$f_i^*(X_i-\bar{x})^4$
0.4—0.6	0.5	8	4	-0.4	0.16	1.28	-0.064	-0.512	0.0256	0.2048
0.6—0.8	0.7	20	14	-0.2	0.04	0.8	-0.008	-0.16	0.0016	0.032
0.8—1.0	0.9	40	36	0	0	0	0	0	0	0
1.0—1.2	1.1	25	27.5	0.2	0.04	1.0	0.008	0.2	0.0016	0.04
1.2—1.4	1.3	7	9.1	0.4	0.16	1.12	0.064	0.448	0.0256	0.1792
		$\Sigma f_i^*=100$	$\Sigma x=90.6$							
			$\bar{x}=0.906$		$\Sigma=0.40$	$\Sigma'=4.20$	$\Sigma=0$	$\Sigma=-0.024$	$\Sigma=0.0544$	$\Sigma=0.456$

$$\gamma_1=\frac{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n} f_i^*(X_i-\bar{x})^3}{\sigma^3}=\frac{\frac{1}{100}\times -0.024}{0.2^3}=-0.03$$

$$\gamma_2=\frac{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n} f_i^*(X_i-\bar{x})^4}{\sigma^4}-3=\frac{\frac{1}{100}\times 0.456}{0.2^4}-3=-0.15$$

当$\alpha=0.05$时　临界值　$\gamma_1^0=\pm 2\sqrt{\frac{6}{N}}=\pm 2\sqrt{\frac{6}{100}}=\pm 0.4899$

$$\gamma_2^0=\pm 2\sqrt{\frac{24}{N}}=\pm 2\sqrt{\frac{24}{100}}=\pm 0.9798$$

故　$|\gamma_1|=0.03<0.4899$

$|\gamma_2|=0.15<0.9798$

所以该铜矿甲地段背景区土壤中铜的概率分布型式为对数正态分布。

2. 概率格纸检验法:

如前所述，正态概率分布函数

$$F(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\int_{-\infty}^{x} e^{\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}dx,$$

对数正态分布函数

$$F(\lg x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma(\lg x)}\int_{-\infty}^{\lg x} e^{\frac{-(\lg x-\overline{\lg x})^2}{2\sigma^2(\lg x)}}d\lg x,$$

若用普通坐标纸作图，则有如图10—3a所示的图形。如果用正态概率格纸作图则为一条直线（图10—3b）。

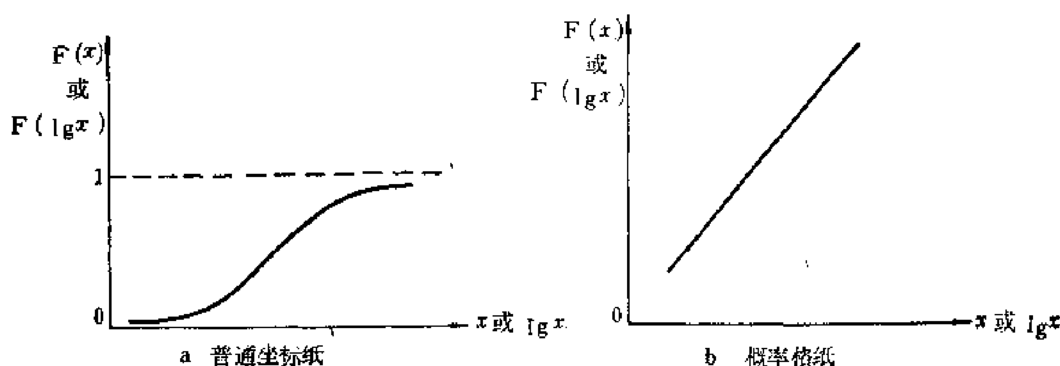


图 10—3 正态概率分布函数图

但由于随机因素的影响，母体服从正态分布时，子样的累积频率不能保证完全落在一条直线上。那么偏差直线多远是被允许的呢？

根据数理统计的理论，偏离的程度可以D_n值为界限。D_n取决于信度d和样品数N，其值可在D_n临界值表中查得，也可按以下近似公式计算：

$$\alpha=0.10 \qquad D_n\approx\frac{1.23}{\sqrt{N}}$$

$$\alpha=0.05 \qquad D_n\approx\frac{1.36}{\sqrt{N}}$$

$$\alpha=0.01 \qquad D_n\approx\frac{1.63}{\sqrt{N}}$$

D_n值得到后，即可作出累积频率偏差理论直线的临界曲线。如果累积频率的点无一例外地都落在临界曲线范围内。则可确定母体服从正态分布，否则不服从正态分布。

检验的具体做法：

一种做法是首先将实测数据进行分组，统计计算各组的频数，频率和累积频率，并计算子样的平均值$\bar{x}$和标准离差S_x。然后用子样的$\bar{x}$和S_x代替母体的μ和σ，按正态概率分布函数理论公式

$F(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\int_{-\infty}^{x}e^{\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}dx$计算各组组上限值的理论累积概率。为了计算方便一般用$F(x)=F(u)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{u}e^{-\frac{u^2\alpha}{2}}du$计算，以便直接查标准正态概率分布函数表。这里$u=\frac{X-\bar{x}}{S_\sigma}$。然后在正态概率格纸上画出理论分布直线，根据给定的信度（如$\alpha=0.05$或$\alpha=0.01$）和样品数N，在D_n临界值表或D_n临界曲线上查出或按公式计算出临界值，在理论分布直线上下，作出直线上各点处加和减D_n的概率值的点，就得到$\alpha=0.05$（或$\alpha=0.01$）时的临界曲线。如果实测数据的累积频率值的点都落在$\alpha=0.05$（或$\alpha=0.01$）的临界范围内，则认为在该信度下母体服从正态分布；反之，若有一个点落在临界曲线范围外，则认为不服从正态分布。

若检验是否服从对数正态分布时，只须将 x 的值转换为对数，然后按以上步骤进行检验。

实例：仍以上述某铜矿甲地段土壤地球化学测量结果为例。

表 10—7　原始数据表

对数含量间隔	组中值 $X_i(\lg x)$	频　数 f_i^*	频　率 f_i	经验累积频率 f_n
0.4—0.6	0.5	8	0.08	0.08
0.6—0.8	0.7	20	0.20	0.28
0.8—1.0	0.9	40	0.40	0.68
1.0—1.2	1.1	25	0.25	0.93
1.2—1.4	1.3	7	0.07	1.00

由原始数据得：

$$\overline{\lg x}=0.906$$

$$S\lg x=0.2049$$

计算各组上限的 u 值，则有：

$$u_1=\frac{0.6-0.9}{0.2}=-1.5$$

$$u_2=\frac{0.8-0.9}{0.2}=-0.5$$

$$u_3=\frac{1.0-0.9}{0.2}=0.5$$

$$u_4=\frac{1.2-0.9}{0.2}=1.5$$

$$u_5=\frac{1.4-0.9}{0.2}=2.5$$

根据所得 u 值查标准正态概率分布函数表，则可得到各组上限的累积概率：

$$F(-1.5)=0.07$$

$$F(-0.5)=0.31$$

$$F(0.5)=0.69$$

$$F(1.5)=0.93$$

$$F(2.5)=0.99$$

计算 D_n 临界值

取 $\alpha=0.05$，$N=100$　则 $D_n=\frac{1.36}{\sqrt{N}}=\frac{1.36}{\sqrt{100}}=0.136$，列表10—8。

由图可知，经验累积频率无一例外都落在临界曲线范围内，故该铜矿甲地段背景区土壤中铜的概率分布型式为对数正态分布。

另一种检验的做法是：

第一步：将实测数据分组，并统计计算各组的频数、频率和累积频率。将累积频率投

表 10—8

对数含量间隔	0.4—0.6	0.6—0.8	0.8—1.0	1.0—1.2	1.2—1.4
经验累积频率	0.08	0.28	0.68	0.93	1.00
累积频率	0.07	0.31	0.69	0.93	0.99
累积频率上限	0.206	0.446	0.826	1.066	1.126
累积频率下限	-0.066	0.174	0.554	0.794	0.854

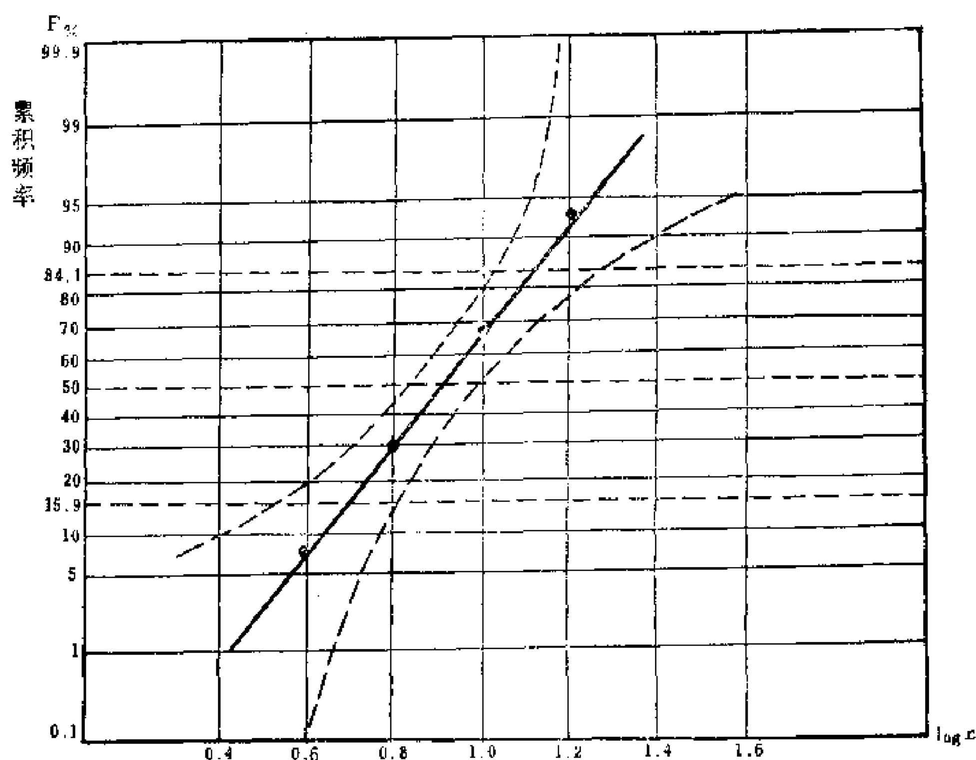


图 10—4 正态概率格纸检验

在概率格纸上，以50%分位数上下点为准并照顾到各点作一直线，以此作为理论直线（省去了理论概率的计算）。

第二步：根据子样容量N，在一定信度下计算D_n值，在直线的上下两侧，以直线为准，沿纵向分别加减一个D_n值，得累积频率上下限值，将这些累积频率上下限值投在概率格纸上，得一喇叭形的一对曲线，即临界曲线。

第三步：检验所有点的累积频率是否都落在临界曲线范围内，如都在临界曲线范围内，则认为在该信度下母体服从正态分布。反之，若有一个点落在临界曲线范围外，则认为母体不服从正态分布。

检验对数正态分布则先将数据转换为对数后，然后按上述步骤进行。

背景值和异常下限确定的方法：

1．图解法

（Ⅰ）剖面图解法

工作时首先选择一条或几条横穿矿体的长剖面，在测制地质剖面的同时，以一定间距

取样分析，然后编制地球化学剖面图。

根据远离矿体处样品中元素含量的平均水平作一条平行于横坐标的直线，与纵坐标相交处的含量即为该元素的背景值。元素含量波动范围的上限处作横坐标的平行线与纵坐标相交处的元素含量，即为该元素的异常下限（图10—5）。

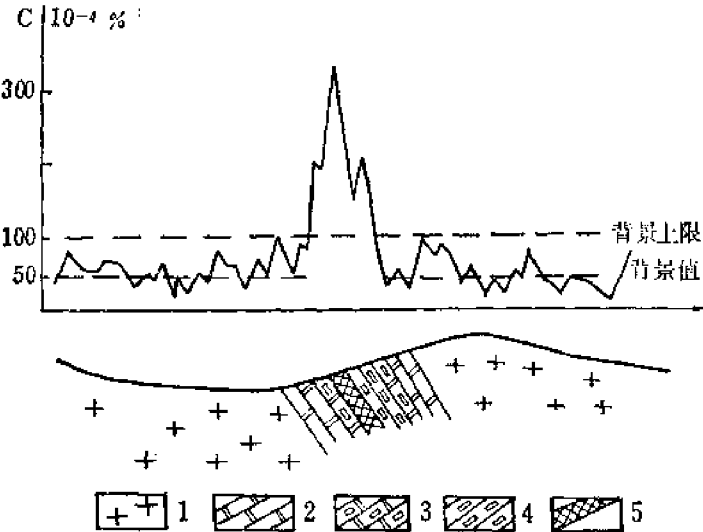


图 10—5 地球化学背景和背景上限确定示意图

1—花岗岩；2—大理岩；3—矽卡岩化大理岩；4—矽卡岩；5—矿体

（2）直方图解法

这种方法是建立在已知元素含量在所研究的地质体中呈正态分布（或对数正态分布）的基础上。

① 首先将参加统计的含量，由低到高按一定的含量间隔（或含量对数间隔）进行分组，分组数目在正常地区一般分5—7组或更多，并统计各组样品的频率。

② 以含量（或含量的对数）为横坐标，以样品出现的频率为纵坐标，绘制直方图。

③ 在频率最大的直方柱中以左顶角与右邻直方柱相应顶角相联，以右顶角与左邻直方柱相应顶角相联，二联线的交点在横坐标上投影M_0，即为所求的背景值M_0（或背景值的对数值$\lg C_0$）。

④ 通过各直方柱面作一钟形曲线（即频率密度曲线），在C_0两侧曲线基本上相互对称。

⑤ 由频率极大值的0.6倍处作一平行横坐标的直线，与曲线一侧相交，其横坐标长度即为S_x（或$S\lg x$）。由M_0向右量取2—3倍的S_x（或$S_{\lg}x$），一般取 2 倍，该处所指示的含量

表 10—9

Cu含量（ppm）	3	5	6	8	10	15	20	25
样 品 数	8	9	11	10	30	25	5	2

表 10—10

对数含量间隔（lgppm）	组中值	大致相当含量（ppm）	频 数	频 率（%）	累积频率（%）
0.4—0.6	0.5	2.6—4.0	8	8	8
0.6—0.8	0.7	4.0—6.2	20	20	28
0.8—1.0	0.9	6.2—10	40	40	68
1.0—1.2	1.1	10—16	25	25	93
1.2—1.4	1.3	16—25	7	7	100

（或含量的对数值）即为异常下限C_A（或异常下限的对数值$\lg C_A$。

例如：某铜矿背景区采集了100个土壤样品，其铜含量统计如下（表10—9）：

由图上得 $\lg C_0=\lg M_0=0.92$ lgppm，所以 $C_0=8.3$ppm、$S_{\lg x}=0.18$ lgppm，$\lg C_A=\lg C_0+2S_{\lg x}=0.92$ lgppm$+0.36$ lgppm$=1.28$ lgppm所以$C_A=19$ppm。

在异常区，频率密度曲线常呈两个以上正态曲线的综合图形。这时异常下限的确定是以反映背景和异常的曲线双峰间谷底处对应的含量值（或含量的对数值）为异常下限C_A（或异常下限的对数值$\lg C_A$）。

例如：某铜矿区采集土壤样品1000个，其铜含量统计如下：

由图上得$\lg C_0=0.92$ lgppm所以 $C_0=8.3$ppm，$\lg C_A=1.28$ gppm，所以$C_A=19$ppm。

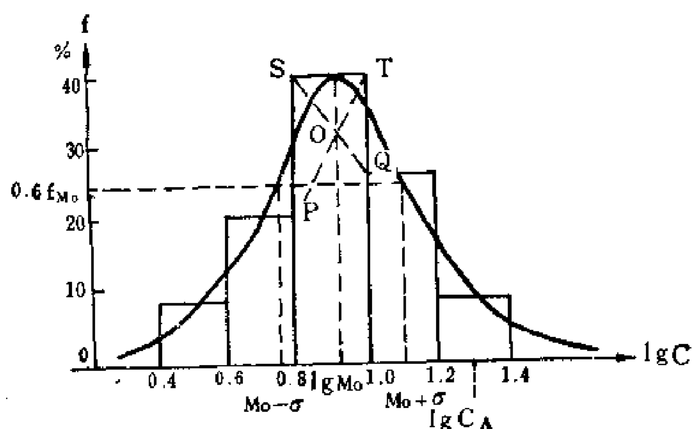


图 10—6 众值和标准离差图解

表 10—11

含量(ppm)	3	5	6	8	10	15	20	25	30	40	50	60	80	100	200	Σ
样品数	30	50	30	150	200	120	35	25	60	20	100	80	50	20	30	1000

表 10—12 频率统计表

含量分组（组距＝0.20）		频数	频率	累积频率
对数间隔	相当的含量值（ppm）	(f_i^*)	f_i%	F_a%
0.4—0.6	2.51—3.98	30	3	3
0.6—0.8	3.98—6.31	80	8	11
0.8—1.0	6.31—10.0	350	35	46
1.0—1.2	10.0—15.8	120	12	58
1.2—1.4	15.8—25.1	60	6	64
1.4—1.6	25.1—39.8	60	6	70
1.6—1.8	39.8—63.1	200	20	90
1.8—2.0	63.1—100	70	7	97
2.0—2.2	100—158	—①	—	—
2.2—2.4	158—251	30	3	100
		$\Sigma f_i^*=1000$	$\Sigma f_i=100\%$	

① 此区间无样品

（3）概率格纸图解法：

这种方法也是建立在元素含量在地质体中呈正态分布（或对数正态分布）的基础上。

① 将参加统计的各样品含量按适当间隔（或含量对数间隔）进行分组，分别统计各组的频数、频率、累积频率。

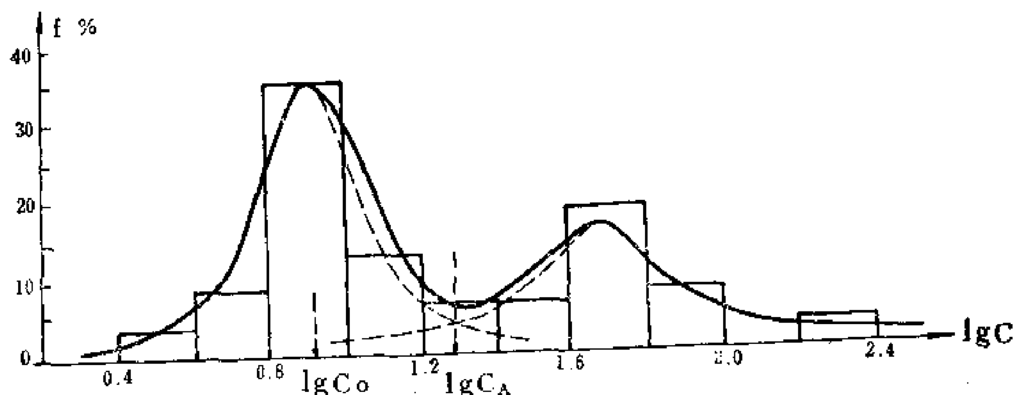


图 10—7 某地铜含量频率直方图

② 在概率格纸上以横坐标表含量（或含量的对数，以纵坐标表累积频率，将各组的累积频率投点于图上，联结相邻各点，即得累积频率曲线（正态或对数正态分布时近于一条直线）。

③ 累积频率50％处与联线的交点的横坐标（中位数M_e）即为背景值C_0（或背景值的对数值$\lg C_0$）。累积频率84.1％或15.9％与联线的交点的横坐标与中位数的差值即为S_x（或$S_{(\lg x)}$）取C_0+2S_x（或$\lg C_0+2S_{(\lg x)}$）即为异常下限（或异常下限的对数值），或取累积频率97.7％在横坐标上所对应的值即为异常下限（或异常下限的对数值）。

例如：仍以前述某铜矿背景区土壤样品铜含量为例（表10—9、10），在概率格纸上作图则得如下图（图10—8）。

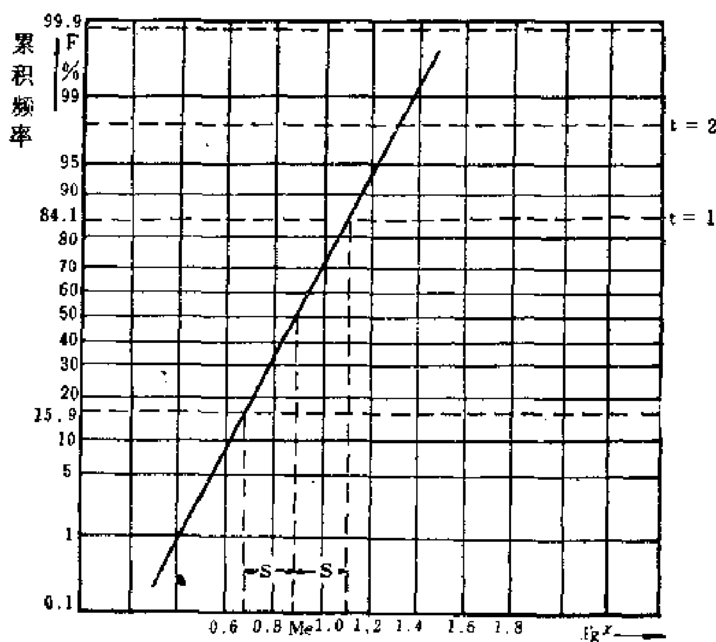


图 10—8 某铜矿Cu含量累积频率分布图

由图上得 $\lg C_0=\lg M_e=0.9\ \lg\text{ppm}$，所以$C_0=8.0\ \text{ppm}$，$S_{(\lg x)}=0.2\ \lg\text{ppm}$，$\lg C_A=\lg M_e+2S_{(\lg x)}=0.9\lg\text{ppm}+0.4\lg\text{ppm}=1.3\lg\text{ppm}$所以$C_A=20\text{ppm}$。

在异常区、累积频率联线为一曲线，反映出有异常和背景两个不同母体的分布。此

时，可用多重母体分解法将背景和异常分布分开再求背景值及异常下限。

具体做法：以前述某铜矿区土壤测量为例（表10—11，12）。

① 在概率格纸上作累积频率曲线（图10—9）

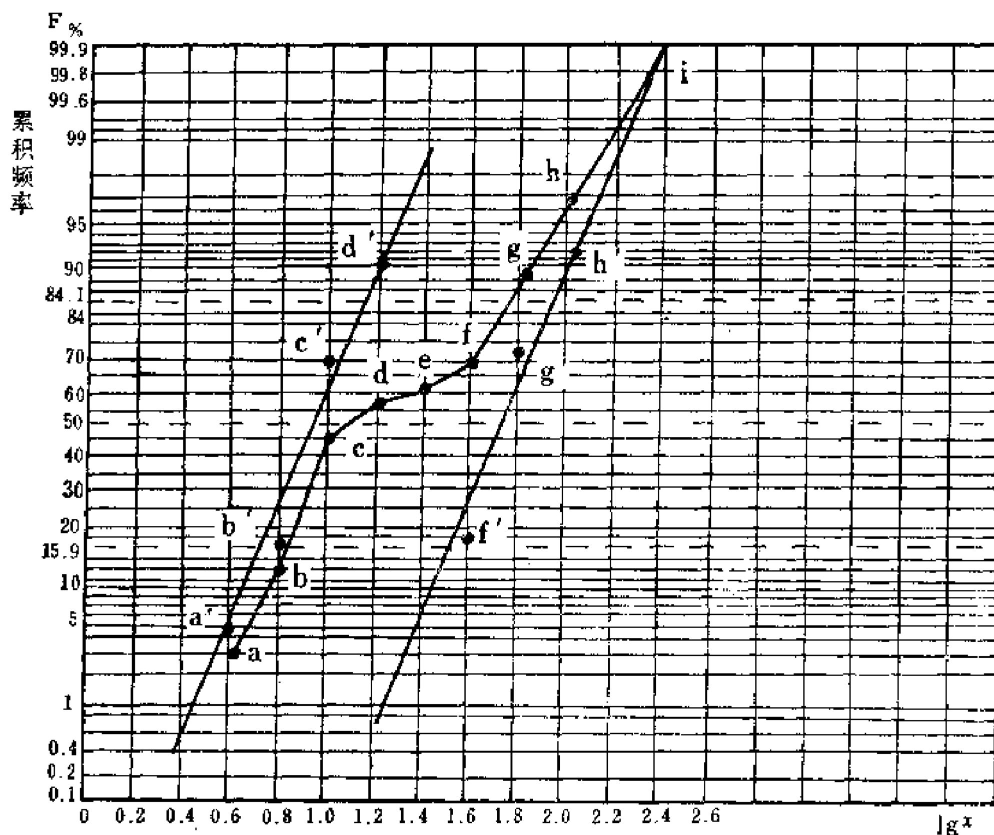


图 10—9 多重母体分解图

② 找曲线的拐点（即图上的e点，累积频率为64%）

③ 分解出母体A，求得A分布

分解后A母体累积频率的计算：

$$F_A' = \frac{F_i}{\text{拐点频率}} \times 100\%$$

式中：

F_A'——分解后A母体各组的累积频率。

F_i——属分解前A母体各组在综合母体中的累积频率。

属分解前母体A的四个含量组在综合母体中累积频率分别为3%、11%、46%及58%，按上式换算后分别为4.7%、17.2%、71.8%及90.5%。将换算后各组的累积频率投点于图上，并近似地联结成一直线则得A分布。

④ 分解出母体B，求得B分布

分解后B母体累积频率的计算：

$$F_B' = \frac{(F_i - \text{拐点频率})}{(1 - \text{拐点频率})} \times 100\%$$

式中：

F_B'——分解后B母体各组的累积频率

F_i——属分解前B母体各组在综合母体中的累积频率。

属分解前B母体的三个含量在综合母体中累积频率分别为70%、90%及97%，换算后为16.6%、72.2%、91.6%，将换后各含量组的累积频率投点于图上，并近似地联结成一直线则得B分布。

⑤ 读出母体A和B的参数（$\bar{x}$ S_x），图上A母体$\overline{\lg x}=0.92$，$S_{(\lg x)}=0.195$。B母体$\overline{\lg x}=1.72$，$S_{(\lg x)}=0.195$。

⑥ 确定背景值和异常下限

A母体：$\lg C_0=0.92$，$C_0=8.3\text{ppm}$。

$\lg C_A=0.92+2\times0.195=1.31$，$C_A=20.4\text{ppm}$。

B母体：$\lg C_0=1.72$，$C_0=52.5\text{ppm}$

$\lg C_A=1.72+2\times0.195=2.11$，$C_A=100.3\text{ppm}$。

2. 计算法：

（1）背景区

① 正态分布

1）数据不分组时

$$C_0=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}x_i$$

$$S_x=\sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(x_i-\bar{x})^2}$$

$$C_A=C_0+2\sim3S_x$$

2）数据分组时

$$C_0=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n}f_i^*X_i$$

$$S_x=\sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{n}(X_i-\bar{x})^2f_i^*}$$

$$C_A=C_0+2\sim3S_x$$

以上式中：

C_0——背景值

S_x——标准离差

C_A——异常下限

X_i——第i个x的值

（$i=1$，2，……，N）

N——样品数

$\bar{x}$——x的算术平均值

X_i——第i组的组中值

（$i=1$，2，……，n）

n——分组数

f_i^*——第 i 组的频数

$(i=1,\ 2,\ \cdots\cdots n)$

② 对数正态分布：

1）数据不分组时

$$\lg C_0=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\lg X_i$$

$$C_0=\lg^{-1}[\lg C_0]$$

$$S(\lg x)=\sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(\lg x_i-\overline{\lg x})^2}$$

$$\lg C_A=\lg C_0+2\sim3S(\lg x)$$

$$C_A=\lg^{-1}[\lg C_A]$$

2）数据分组时

$$\lg C_0=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}f_i^*X_i(\lg x)$$

$$C_0=\lg^{-1}(\lg C_0)$$

$$S(\lg x)=\sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}f_i^*(\lg X_i-\overline{\lg x})^2}$$

$$\lg C_A=\lg C_0+2-3S(\lg x)$$

$$C_A=\lg^{-1}[\lg C_A]$$

以上式中：

C_0——背景值

$S(\lg x)$——用对数值（$\lg x$）求得的标准离差

C_A——异常下限

X_i——第i个x值（$i=1,\ 2,\ \cdots\cdots N$）

N——样品数

$\lg\bar{x}$——x的对数平均值

X_i——第i组的组中值（$i=1,\ 2,\ \cdots\cdots,\ n$）

n——分组数

f_i^*——第i组的频数（$i=1,\ 2,\ \cdots\cdots n$）

（2）在异常区

由于异常叠加于背景之上，使频率分布曲线呈现多峰状，而众值受异常叠加影响很少或没有，因此往往通过计算样品含量的众值来确定背景值，自然这里要求大量样品应采自背景地段。计算公式如下：

$$C_0=M_0=x_0+\frac{L(f_0-f_{左})}{2f_0-f_{左}-f_{右}}$$

或

$$C_0=M_0=x_0+\frac{L(f_0^*-f_{左}^*)}{2f_0^*-f_{左}^*-f_{右}^*}$$

式中：

x_0——众值所在组的组下限值，

L——组距，

f_0——众值所在组的频率，

$f_{左}$——众值所在组左邻组的频率，

$f_{右}$——众值所在组右邻组的频率，

f_0^*——众值所在组的频数

$f_{左}^*$——众值所在组左邻组的频数，

$f_{右}^*$——众值所在组右邻组的频数。

视分布型式上式可用元素含量值（正态分布）或元素含量的对数值（对数正态分布）计算若用对数值计算，所得结果为$\lg C_0$，最后查其真数即为C_0。

标准离差S_x的计算

在异常区由于确切属背景含量只是直方图中背景值左侧未受异常叠加的这一翼的样品，因此计算S_x时，往往只利用这一部分样品。

$$正态分布 \quad S_x=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} f_i^*(X_i-M_0)^2}{N'-1/2}}$$

$$对数正态分布 \quad S(\lg x)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} f_i^*(X_i(\lg x)-\lg M_0)^2}{N'-1/2}}$$

式中：

X_i——众数以前第i组的组中值。注意众数所在组X_i为缩减组距后之组中值

$X_i(\lg x)$——第i组对数分组的组中值。注意：众数所在组X_i（或$X_i(\lg x)$）为缩减组距后之组中值（或对数组中值）

f_i^*——众数以前第i组的频数。注意众数所在组的频数

$f_i^*=\frac{原频数\times缩小后的组距}{原组距}$，众数所在组以前各组的频数为原频数

N'——计算出的众数所在组的频数与其前各组频数之和。

异常下限的计算：

正态分布 $C_A=M_0+2\sim3S_x$

对数正态分布 $\lg C_A=\lg M_0+2\sim3S(\lg x)$查出$\lg C_A$的真值即为$C_A$。

实例：仍以前面某铜矿区土壤测量结果为例（见前面图10—7）参于计算的数据见表10—13。

表 10—13

参加计算的组上下限（$\lg x$）	0.4—0.6	0.6—0.8	0.8—1.0	1.0—1.2
组中值（$\lg X_i(\lg x)$）	0.5	0.7	0.9	1.1
频数（f_i^*）	30	80	350	120

$$\lg M_0 = 0.8 + \frac{0.2 \times (350 - 80)}{2 \times 350 - 80 - 120} = 0.908$$

$$M_0 = 8\text{ppm}$$

$S(\lg x)$的计算只是利用众值M_0($M_0 = 0.9\lg$ppm）以前的数据计算，故：

$$S(\lg x) = \sqrt{\frac{30(0.5-0.9)^2 + 80(0.7-0.9)^2 + 175(0.85-0.9)^2}{(30+80+175)-1/2}}$$

$$= 0.172$$

$$\lg C_A = \lg M_0 + 2S(\lg x) = 0.908 + 2 \times 0.172 = 1.2541$$

$$C_A = 18\text{ppm}$$

第三节　化探数据常用的其它统计分析

一、趋势分析

趋势分析是用一定的函数去拟合（逼近）变量在空间（一维、二维、三维空间）变化趋势的一种数理统计方法。

在化探中常用一维和二维趋势分析来研究某种地球化学指标（如元素含量等）的背景值及其变化规律，并在此基础上找出异常，现以二维趋势分析为例，它假定：

$$z = f(x,\ y)$$

z ——某元素的含量

x, y——为地理坐标。

上述说明元素含量随空间位置不同而发生变化。引起元素含量在空间位置上的变化，主要有下面几种因素：

1．区域性因素：如区域的地层和岩性；

2．局部因素。如特殊岩性；

3．成矿作用。如矿化及其产生的地球化学异常；

4、偶然误差，如采样、加工及分析过程中的偶然误差。

趋势分析的目的就是将观测值（z_i）分解为趋势分量（$\hat{z}_i$）和剩余（$\Delta z_i = z_i - \hat{z}_i$），剩余又分解为局部与随机分量（$L_i$）和异常分量（$A_i$）。见图10—10。

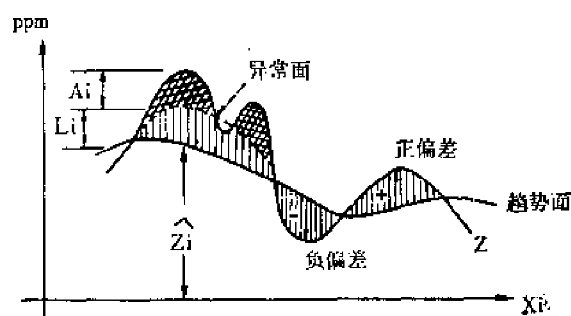


图 10—10　趋势面示意图

趋势分量反映区域性变化，它在整个区域内连续变化时产生一个趋势面。这部分实际反映元素的区域背景值及其变化。

局部与随机分量其变化与局部因素（如特殊岩性）和随机误差有关。

异常分量往往与矿化及其地球化学异常有关。

因此趋势分析的结果就可查明区域背景值的变化以及地球化学异常，为找矿指明方

向。

目前化探中常用的趋势分析有移动平均趋势分析，多项式函数拟合趋势分析。

（一）移动平均趋势分析

它是用不同大小的“窗口”在数据图上有规律地移动，计算各窗口的平均值而将观测值分解为趋势值和异常值。

移动平均趋势分析可分为线移动平均和面移动平均。

1．线移动平均

线移动平均在化探中一种用途是用来对数据进行平滑处理。这是由于元素分布的不均匀性，实测数据沿方向的变化规律往往不易明显地看出来，经过移动平均处理使变化规律变得明显起来。

线移动平均在化探中常用三点或五点移动平均法（适用于点距相等），以及等距离移动平均（适用于点距不等）。

表 10—14

样品号	Pb含量（ppm）	五点总计	移动平均值	备注
K164—1	16			
2	20			
3	32	120	24	
4	20	128	27	
5	32	144	29	
6	24	164	33	背景带
7	36	192	38	
8	52	204	40	
9	48	224	45	
10	44	234	47	
11	44	276	55	
12	48	388	98	
13	92	604	120	
14	160	750	150	
15	260	822	160	
16	190	826	170	
17	120	776	160	
18	96	826	170	外带>60
19	112	876	180	
20	312	776	160	
21	240	720	140	
22	20	692	130	
23	40	480	96	
24	80	580	120	
25	100	1280	260	
26	340	1316	260	
27	720	1316	260	内带>250
28	76	1316	260	
29	80	1126	260	
30	100			
31	150			

实例：某测线Pb实测数据经移动平均处理结果如下（表10—14）。

通过移动平均处理后，Pb含量沿剖面变化规律比较明显表现出来了。

苏联Ф.Л.Думлер等曾利用移动平均对一种测Be的仪器所测得的Be的含量进行处理，求出Be的背景值和异常下限。具体做法如下：

在剖面线上划一线段a作为“窗口”标尺，这一线段包括若干个偶数间隔，如4—8个。为保证各窗口的平均值或中位数不显得过高，线段a的最佳值一般选择比异常宽度（H）大两倍，即$a>2H$。

“窗口”标尺沿着剖面线移动，每次只移动一个间隔，把落在“窗口”每个间隔点上的观测值读出（即实测剖面上的纵坐标记录值）。求其平均值或中位数，作为“窗口”的光滑值标于“窗口”的中央，“窗口”标尺沿剖面线顺序移动，每移动一个间隔，确定一个平均值或中位数，一直到剖面线的另一端点间隔为止。

计算每个“窗口”内的相对于平均值或中位数的标准离差。

把所有平均值或中位数的点用圆滑曲线联结起来，即得一条接近于背景值的曲线。

给每个平均值或中位数都加上各相应“窗口”的两倍标准离差，将所得点也用平滑曲线联结起来，该曲线即相当于异常下限的变化水平，超过这一水平的观测值即为异常值（图10—11）。

2．面移动平均趋势分析

面移动平均趋势分析具体做法比较多，现介绍其中的二种做法。

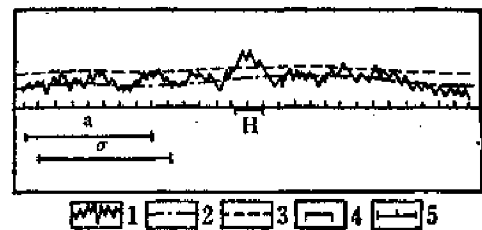


图 10—11 数据曲线的滑动平均处理

（据 Ф.Л.Думлер等）

1—实测数据曲线；2—背景值曲线；3—异常下限水平；4—异常宽度H；5—“窗口”标尺

第一种做法：

第一步绘制原始数据图；将分析数据填绘在采样点分布图上，即得原始数据图。

第二步确定区域单元和局部单元的面积大小和窗口移动距离：区域单元和局部单元的大小决定于图纸的比例尺，一般情况下区域单元（即窗口）的面积，由9个或16个局部单元的方块所组成。各局部单元在图上的面积为$1\times1cm^2$或$2\times2cm^2$的方块。窗口移动的距离一般为窗口边长的1/3或1/2。

第三步计算局部单元的平均值，绘制中间数据图：计算各局部单元观测值的平均值。并填绘于图上。填有局部单元观测值的数据图常称中间数据图。

第四步计算趋势值，绘制趋势面图：在中间数据图上，从右上角开始计算窗口内数据的平均值即为趋势值，标在窗口中心处，然后使窗口平移一段距离，再计算趋势值，并标在窗口的中心，直到随着窗口移动，扫完全区。须注意的是窗口移动的距离左右上下都应相等。根据中间数据图上窗口移动平均计算结果利用内插法勾绘等值线图，即移动平均趋势图。

第五步计算异常值，绘制异常图：计算各局部单元中各观测点值与其在窗口中心位置的趋势值之差（即异常值），及其在各局部单元中的平均值（单元异常平均值），将后者置于各局部单元中心，并据此勾绘异常等值线图，以表示局部范围内异常含量的变化。

有时不勾绘异常等值线，仅表明各局部单元异常值的大小或等级。

另一种移动平均分析的做法：

第一步原始数据规格化（网格化）：在进行电算或手算移动平均前，使原始数据稀密不均的情况达到规格化。

规格化是在原始数据图上进行，将最小计算单元（小方格）内全部原始数据进行平均（即 $\bar{x}=\frac{\sum x_i}{n}$）；或将数据按大小次序排列，取中位数值。将其结果记入小方格中央，它既能减少数据，使其分布均匀和规格化，又可初步压抑随机因素带来的"噪音"影响。

为了相邻图幅的拼接，原始数据必须跨越相邻图幅边部取数。跨越的宽度以移动平均窗口边长为宜，至少也不应小于图边最后一个正确数据获得所需的窗口跨越宽度。

第二步移动窗口大小的选定：窗口大小应根据处理数据的目的而定。确定窗口的大小要考虑地质条件的复杂程度和所要研究的地质单元的大小，经过试验确定，根据有的实践经验认为，按成图比例尺，在图上4cm²可看作小窗口，而36cm²可看作大窗口。

小窗口移动平均数据，可以有效地抑制原始数据中的"噪音"（即分析与采样误差），使数据分布连续可靠，而且能最大限度地保留局部地球化学特征。大窗口移动平均结果，主要受区域因素影响，显示区域的变化。如果窗口大小选择得适宜，则找矿信息将能充分地显示，否则窗口选择得过大或过小，都会影响找矿信息的显示。

第三步移动平均值的计算和移动距离的选取：移动平均的计算方法，可分为等权与加权两种。

等权平均是将落入移动窗口内所有数据累加的总和除以数据的个数，其表达式为：

$$\bar{x}=\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$$

加权平均是将落入移动窗口内所有数据与其权乘积的总和，除以这些数据权的总和，其表达式为：

$$\bar{x}=\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i w_i}{\sum_{i=1}^{n} \omega_i}$$

w_i在距离加权中，表示数据点位与中心点位间距离的倒数，或距中心点越远影响越小这一考虑出发，经验地给予权值；在面积加权中不用考虑距离，而ω_i表示各数据所能代表的面积。

原始数据经规格化处理，使最小单元面积中只有一个数，这就可以采用面积加权（$\omega_i=c=1$）则：

$$\bar{x}=\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i \omega_i}{\sum_{i=1}^{n} \omega_i}=\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$$

窗口上下左右每次移动距离，欲使移动平均结果和初始数据一样多，那么每次移动距

离就可规定为窗口边长之倒数（1/2，1/4……）；欲使数据减至一半，就应规定移动距离为窗口边长倒数之2倍（2/3、2/4……），余此类推。

第四步移动平均数据的背景和异常划分方法：

1．用小窗口移动平均结果，以正态假设为基础，运用各种统计与图解方法求背景值和异常值；

2．在原始数据量不太多时，可以利用原始数据与大窗口移动平均结果之差（剩余）值作为异常值，把大窗口移动平均结果作为背景，但一般采用大窗口移动平均值（$\bar{x}_{bi}$）加一倍标准离差（S_x），$\left(S_x=\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n}(x_j-\bar{x}_i)^2}{n-1}}\right)$作为异常。

3．小窗口移动平均结果（$\bar{x}_{ai}$）减去大窗口移动平均结果（$\bar{x}_{bi}$）之差（A_i）（即 $A_i=\bar{x}_{ai}-\bar{x}_{bi}$），其正值（即$A_i\geqslant 0$）为异常。

第五步异常评价：引入系数K。

$$K=S\times\left(\frac{1}{a}\times\bar{A}+\frac{1}{b}\times\bar{B}\right)$$

式中：S ——异常区总面积，

a ——小窗口面积，

b ——大窗口面积，

$\bar{A}$ ——小窗口异常平均值，

$$\bar{A}=\sum_{i=1}^{n}A_i/n=\frac{\sum_{i=1}^{n}(\bar{x}_{ai}-\bar{x}_{bi})}{n}$$

$\bar{B}$ ——大窗口结果平均值。

$$\left(\bar{B}=\sum_{i=1}^{n}\bar{x}_{bi}/n\right)$$

局部因素对异常的影响是主要的，区域因素对异常影响是次要的，所以公式用影响移动平均结果窗口面积倒数加权。

K值越大找矿意义越大。

（二）多项式函数拟合趋势面分析

它是用多项式函数去拟合各种地球化学指标（如元素的含量）的空间变化趋势。

以二维二次多项式趋势面为例，设某地质体有几个观测点，其坐标为x_i、y_i，观测值（元素含量）为z_i（其中$i=1$，2，……N），其趋势面方程可表达为：

$$\hat{z}_i=a_0+a_1x+a_2y+a_3x^2+a_4xy+a_5y^2 \qquad (10-1)$$

求出系数a_0、a_1、a_2、a_3、a_4、a_5则方程（10—1）即可确定。

为了使趋势面更好逼近原始数据，根据最小二乘法原则，只要选择的a_0、a_1、a_2、a_3、a_4、a_5它使得偏差平方和$Q=\sum_{i=1}^{N}(z_i-\hat{z}_i)^2$即$Q=\sum_{i=1}^{N}(z_i-a_0-a_1x-a_2y-a_3x^2-a_4xy-a_5y^2)^2$达到最小。为了符合上述$Q$最小的要求，根据数学分析中求多元函数极值的方法只需求出Q对a_0、a_1，a_2、a_3、a_4、a_5的一阶偏导数，并令其等于零，于是得出以下方程组：

$$\frac{\partial Q}{\partial a_0}=2\Sigma(z_i-a_0-a_1x-a_2y-a_3x^2-a_4xy-a_5y^2)(-1)=0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial a_1}=2\Sigma(z_i-a_0-a_1x-a_2y-a_3x^2-a_4xy-a_5y^2)(-x)=0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial a_2}=2\Sigma(z_i-a_0-a_1x-a_2y-a_3x^2-a_4xy-a_5y^2)(-y)=0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial a_3}=2\Sigma(z_i-a_0-a_1x-a_2y-a_3x^2-a_4xy-a_5y^2)(-x^2)=0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial a_4}=2\Sigma(z_i-a_0-a_1x-a_2y-a_3x^2-a_4xy-a_5y^2)(-xy)=0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial a_5}=2\Sigma(z_i-a_0-a_1x-a_2y-a_3x^2-a_4xy-a_5y^2)(-y^2)=0$$

经整理后得

$$\begin{cases}na_0+a_1\Sigma x+a_2\Sigma y+a_3\Sigma x^2+a_4\Sigma xy+a_5\Sigma y^2=\Sigma z_i\\ a_0\Sigma x+a_1\Sigma x^2+a_2\Sigma xy+a_3\Sigma x^3+a_4\Sigma x^2y+a_5\Sigma xy^2=\Sigma z_ix\\ a_0\Sigma y+a_1\Sigma xy+a_2\Sigma y^2+a_3\Sigma x^2y+a_4\Sigma xy^2+a_5\Sigma y^2=\Sigma z_iy\\ a_0\Sigma x^2+a_1\Sigma x^3+a_2\Sigma x^2y+a_3\Sigma x^4+a_4\Sigma x^3y+a_5\Sigma x^2y^2=\Sigma z_ix^2\\ a_0\Sigma xy+a_1\Sigma x^2y+a_2\Sigma xy^2+a_3\Sigma x^3y+a_4\Sigma x^2y+a_5\Sigma xy^3=\Sigma z_ixy\\ a_0\Sigma y^2+a_1\Sigma xy^2+a_2\Sigma y^3+a_3\Sigma x^2y^2+a_4\Sigma xy^3+a_5\Sigma y^4=\Sigma z_iy^2\end{cases}$$

解上面联立方程组就可得出我们所需的a_0、a_1、a_2、a_3、a_4、a_5，将它们代入(10—1)式就得到了二次趋势面方程。有了趋势面方程各点的趋势值即可得。

趋势分析中可用二次、三次、……P次多项式去拟合，对于P次趋势面方程可用同样方法求得，只不过不同次数趋势面方程待定系数数目不同。一般情况P次面则有$(P+1)(P+2)/2$个待定系数。次数越高，待定系数越多，求解越复杂。

如何衡量趋势面方程拟合原始数据的程度？可用趋势面的拟合优度C来衡量。

$$C=\left[1-\frac{\sum_{i=1}^{N}(z_i-\hat{z}_i)^2}{\sum_{i=1}^{N}(z_i-\bar{z})^2}\right]\times100\%$$

式中：z_i——第i点上的观测值，

$\hat{z}_i$——第i点上的趋势面值，

$\bar{z}$——所有观测值的算术平均值。

C是介于0，1(100%)之间的正数，C值越接近1，表示趋势面与实测数据点拟合的程度越高，C值越接近0表示拟合程度越低。一般$C=40\sim60\%$即可。当然衡量趋势面好坏的主要依据应当是它的实际效果。

趋势值反映的是背景值及其变化，在此基础上还须找出异常来，所以在化探数据经过上述趋势分析得到趋势值后，用$z_i-\hat{z}_i=\Delta z_i$（剩余），取其正值称正剩余值，这种正剩余值中包含局部（随机）分量和异常分量两部分：即：

$$\Delta z_i^{+}=L_i+A_i$$

L_i——局部（随机）分量，

A_i——异常分量。

为了突出异常可将A_i分解出来。分解的办法：

1．由$\Delta z_i^+ = L_i + A_i$而有$A_i = \Delta z_i^+ - L_i$，L_i可用经验数值Lg来代替：

$$Lg = \frac{\sum_{i=1}^{M} \Delta z_i^+}{K}$$

M——为正剩余值总个数，

K——为经验系数。它可取参加计算的样品总数N的1倍，1/2倍，1/3倍（视M接近于N的倍数1、1/2、1/3而定）

求出Lg后即可得A_i，

2．先求出正剩余值的平均值，然后用正剩余值减去这个平均值得异常分量。

多项式函数趋势面分析由于计算工作量大，需用电子计算机进行计算。

二、一元回归分析

化探工作常常要研究一个变量与另一个变量（如成矿元素和伴生元素之间，异常强度与矿体距离之间，异常强度与矿体品位之间等等），是否存在线性相关关系，以及线性相关的密切程度，如相关密切则可求出它们之间的回归方程，以便于指示元素的选择和以一个已知变量的值预测另一个变量的值。具体做法如下：

（一）根据原始数据求相关系数（r）

$$r_{x,y} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2}} = \frac{\Sigma xy - n\bar{x}\bar{y}}{\sqrt{(\Sigma x^2 - n\bar{x}^2)(\Sigma y^2 - n\bar{y}^2)}}$$

$$= \frac{\Sigma xy - \frac{1}{n}\Sigma x \Sigma y}{\sqrt{[\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2/n][\Sigma y^2 - (\Sigma y)^2/n]}}$$

$$= \frac{s_{xy}}{\sqrt{s_{xx}s_{yy}}}$$

式中：$r_{x,y}$——为变量x与y之间的相关系数，

x_i——为第i个样品中x的值，

y_i——为第i个样品中y的值，

（$i=1$，2、3，……，n）

n——为样品数，

$\bar{x}$——为x的平均值，

$\bar{y}$——为y的平均值。

$$s_{xx} = \Sigma(x_i - \bar{x})^2 = \Sigma x^2 - \frac{1}{n}(\Sigma x)^2$$

$$s_{yy} = \Sigma(y_i - \bar{y})^2 = \Sigma y^2 - \frac{1}{n}(\Sigma y)^2$$

$$s_{xy}=\Sigma(x_i-\overline{x})(y_i-\overline{y})=\Sigma xy-\frac{1}{n}(\Sigma x)(\Sigma y)$$

（二）进行相关系数的显著性检验

用子样的数据来确定变量之间线性相关关系，只有当根据子样算出的 $r>r_\alpha^n$（r_α^n 为临界值，它与信度α和样品数n有关，可以从相关系数临界值表中查得），才可认为两变量存在线性相关；反之$r<r_\alpha^n$则认为没有线性相关。

（三）当$r>r_\alpha^n$时说明二变量相关显著，则可进一步求出线性回归方程。

回归方程：

$$\hat{y}=a+bx$$

式中：a —— 为常数项，

b —— 为回归系数，

x —— 为自变量，

$\hat{y}$ —— 对应于 x 的回归值。

根据数学推导

$$a=\overline{y}-b\overline{x}$$

$$b=\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})(y_i-\overline{y})}{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\overline{x})^2}$$

$$=\frac{\Sigma xy-\frac{1}{n}\Sigma x\Sigma y}{\Sigma x^2-\frac{1}{n}(\Sigma x)^2}=\frac{s_{xy}}{s_{xx}}$$

求出a、b的值则回归方程即可求得。

（四）计算剩余标准差（$s_余$）

$$s_余=\sqrt{\frac{Q}{n-2}}=\sqrt{\frac{s_{yy}-bs_{xy}}{n-2}}$$

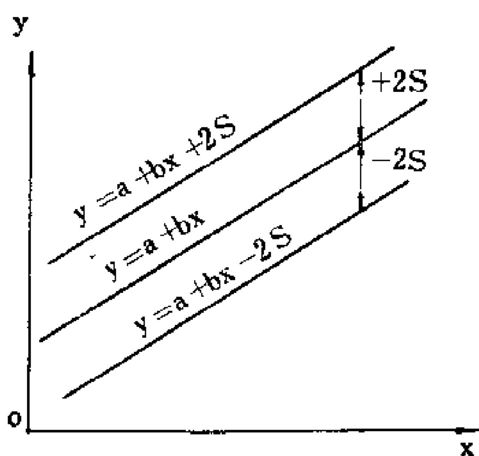


图 10—12　回归直线示意图

（五）作回归直线图

在回归直线上下取 $2s_余$ 作回归直线的平行线，在此范围内可以认为 x 与 y 是线性相关的，可以上述回归方程进行研究预测。超过这个范围 x、y 之间不存在回归直线所反映的函数关系。$s_余$ 越小回归方程预测 y 值越精确。

计算实例：

某斑岩铜矿进行岩石地球化学测量时，对样品中Cu、K_2O，Na_2O 的含量进行了分析，所得结果如下表（表10—15）：

表 10—15

样　品　号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cu	含量(ppm)	6	6	7	200	500	600	400	800	200	400
	lnCu(y)	1.79	1.79	1.94	5.29	6.21	6.39	5.98	6.68	5.29	5.98
$K_2O/Na_2O(x)$		0.49	0.49	0.4	0.93	0.83	0.83	0.77	1.42	0.80	1.19
样　品　号		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Cu	含量(ppm)	500	300	400	600	1500	1500	40	200	50	100
	lnCu(y)	6.21	5.70	5.98	6.39	7.31	7.31	3.68	5.29	3.91	4.60
$K_2O/Na_2O(x)$		1.07	1.15	1.19	0.88	1.37	1.61	0.72	0.67	0.88	0.82
样　品　号		21	22	23	24	25	26	27	28	29	
Cu	含量(ppm)	100	150	1500	400	1200	400	2000	30	2000	
	lnCu(y)	5.98	5.01	7.31	5.98	7.08	5.98	7.59	3.40	7.59	
$K_2O/Na_2O(x)$		1.01	0.76	1.08	0.92	1.25	1.09	1.45	0.35	1.68	

根据上表的数据可得以下各项值，并作回归直线（图10-13）。

$\Sigma x=28.1$　　$\Sigma y=159.64$　　$n=29$

$\bar{x}=0.9689$　　$\bar{y}=5.5043$　　$\Sigma xy=168.0346$

$\Sigma x^2=30.4978$　　$\Sigma y^2=956.8928$

$(\Sigma x)^2/n=27.2279$，$(\Sigma y)^2/n=878.7906$，$(\Sigma x)(\Sigma y)/n=154.6858$

$s_{xx}=\Sigma x^2-(\Sigma x)^2/n=3.2699$　　$s_{yy}=\Sigma y^2-(\Sigma y)^2/n=78.1022$　　$s_{xy}=\Sigma xy-(\Sigma x)(\Sigma y)/n=13.349$

$\therefore r=\dfrac{s_{xy}}{\sqrt{s_{xx}s_{yy}}}=0.8353$　　$r_{a}^{n}=0.367$　　$b=\dfrac{s_{xy}}{s_{xx}}=4.0824$

$a=\bar{y}-b\bar{x}=1.5491$　　$\therefore \hat{y}=1.5491+4.0824x$

$s_{余}=\sqrt{\dfrac{s_{yy}-bs_{xy}}{n-2}}=0.9350$

从以上结果可得出 lnCu与$\dfrac{K_2O}{Na_2O}$之间存在着密切的线性相关关系（因$r=0.8353>r^{29}_{0.05}$）。这可能是反映斑岩铜矿矿化过程伴随有钾的带入和钠从围岩中带出这一事实，所以$\dfrac{K_2O}{Na_2O}$可作为寻找该区斑岩铜矿的地球化学指标。所建立的回归方程也是有效的，可用$\dfrac{K_2O}{Na_2O}$去预测铜的含量，当然应在$s_{余}$允许的范围内预测才是有效的。

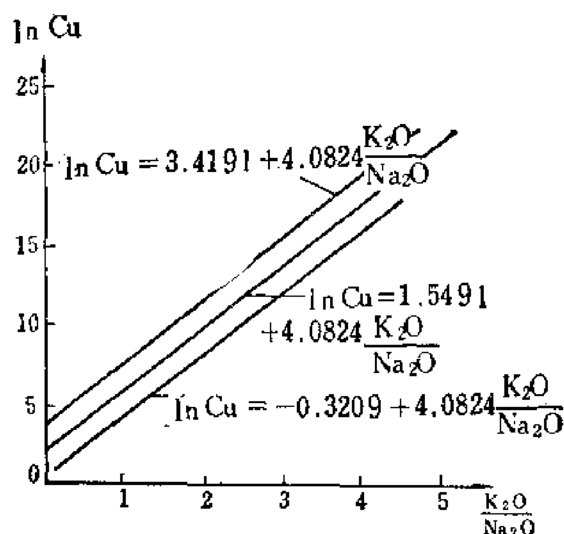


图 10—13 某斑岩铜矿lnCu与K_2O/Na_2O的回归直线图

三、判别分析

化探工作中常要判断地质体的属性，如是矿异常或是非矿异常；是含矿岩体或是不含矿岩体；是含矿铁帽或是不含矿铁帽等等。而区分它们只考虑一个变量往往数据的重叠很难区分。用判别分析的方法建立起一个多变量的函数（判别函数），使两类地质体得到最大的分离，对于未知属性的地质体也算出这个函数值从而判断其归属。化探中常用的是两类线性判别分析，其具体做法如下：

（一）求判别函数

1．首先将已知的A地质体(如矿异常)和B地质体（如非矿异常）中各变量（如元素含量）转换为对数值（因为化探中的微量元素多为对数正态变量）。

2．建立求判别函数系数的线性方程组。

判别函数的一般表达式为：

$$R=\sum_{K=1}^{P}\lambda_K x_K=\lambda_1 x_1+\lambda_2 x_2+\cdots\cdots+\lambda_P x_P \tag{10—2}$$

式中：R——为判别函数，

λ_K——为判别系数，

（$K=1、2、\cdots\cdots P$）

P——变量数，

x_K——为判别变量。

根据数学推导，判别系数λ_K应满足下列线性方程组：

$$\begin{cases} s_{11}\lambda_1+s_{12}\lambda_2+\cdots\cdots+s_{1P}\lambda_P=(N_A+N_B-2)d_1 \\ s_{21}\lambda_1+s_{22}\lambda_2+\cdots\cdots+s_{2P}\lambda_P=(N_A+N_B-2)d_2 \\ \vdots \\ s_{P1}\lambda_1+s_{P2}\lambda_2+\cdots\cdots+s_{PP}\lambda_P=(N_A+N_B-2)d_P \end{cases} \tag{10—3}$$

为简化计算，可将d_K前（N_A+N_B-2）系数取为1。

则有

$$\begin{cases} s_{11}\lambda_1+s_{12}\lambda_2+\cdots\cdots+s_{1P}\lambda_P=d_1 \\ s_{21}\lambda_1+s_{22}\lambda_2+\cdots\cdots+s_{2P}\lambda_P=d_2 \\ \vdots \\ s_{P1}\lambda_1+s_{P2}\lambda_2+\cdots\cdots+s_{PP}\lambda_P=d_P \end{cases} \tag{10—3'}$$

式中：

$$ss_{KK}=\sum_{i=1}^{N_A}x^2_{Ki(A)}+\sum_{i=1}^{N_B}x^2_{Ki(B)}-N_A\bar{x}^2_{K(A)}-N_B\,\bar{x}^2_{K(B)}$$

$$s_{KL}=\sum_{i=1}^{N_A}x_{Ki(A)}x_{Li(A)}+\sum_{i=1}^{N_B}x_{Ki(B)}x_{Li(B)}$$

$$-N_A\bar{x}_{K(A)}\bar{x}_{K(A)}-N_B\bar{x}_{K(B)}\bar{x}_{L(B)}$$

$$(K\neq L)$$

$$(K,\ L=1、2、\cdots\cdots P)$$

$$d_K=\bar{x}_{K(A)}-\bar{x}_{K(B)}$$

N_A、N_B分别为A母体、B母体的样品数。

根据A、B两类地质体的各变量值（对数值）代入上述公式即可求得s_{KK}，s_{KL}，d_K各项值。于是线性方程组（10—3）或（10—3′）即可得到。用适当方法求出线性方程组的解，即可求得判别系数λ_K（$K=1、2，\cdots\cdots P$），判别系数λ_K求得后代入（10—2）式，则判别函数R即已求得。注意判别系数λ_K有正有负。

（二）判别效果的显著性检验。

建立的判别函数判别是否有效？主要看不同地质体中变量平均值的差异是否显著。即：d_k（$K=1，2，\cdots\cdots P$）是否足够大。通常采用马氏距离D^2统计量作F检验。首先计算出D^2和F值：

$$D^2=|\lambda_1 d_1|+|\lambda_2 d_2|+\cdots\cdots+|\lambda_P d_P|$$

$$F_\alpha^{(P,N_A+N_B-P-1)}=\frac{(N_A\times N_B)(N_A+N_B-P-1)}{(N_A+N_B)\times P}\times D^2$$

注意：若线性方程组（10—3）中d_K前系数为（N_A+N_B-2）则

$$F_\alpha^{(P,N_A+N_B-P-1)}=\frac{(N_A\times N_B)(N_A+N_B-P-1)}{(N_A+N_B)(N_A+N_B-2)\times P}\times D^2$$

然后给定信度$\alpha=0.1$、$\alpha=0.05$、$\alpha=0.01$查F分布表得出$F_\alpha^{(P,N_A+N_B-P-1)}$的临界值，若计算出$F_\alpha^{(P,N_A+N_B-P-1)}>F_\alpha^{(P,N_A+N_B-P-1)}$(临界值)，则说明在某信度下差异显著，判别有效；若小于某一信度的临界值，则说明在该信度下差异不显著。若$F_\alpha^{(P,N_A+N_B-P-1)}$比$F_{0.1}^{(P,N_A+N_B-P-1)}$还小，则说明A、B无显著差异，为同一地质体，因而判别无效；或者说明所选择的这些变量没有判别效果，应另选其它变量。

（三）计算各变量的贡献值。

判别有效时还应考虑各变量参加判别的贡献。变量的贡献值可以衡量一个变量对组成判别函数的作用大小。第K个变量的贡献值按下式计算：

$$D_{xK}=\frac{|\lambda_K d_K|}{D^2}\times 100\%$$

$$(K=1、2，\cdots\cdots P)$$

对于贡献值很小的可舍去，用其余变量进行判别可得同样效果。

（四）对未知属性样品进行判别。

当判别函数判别有效时，则可对未知属性样品进行判别。

1．计算判别函数临界值（R_0）

$$R_0=\lambda_1\frac{\sum_{i=1}^{N_A}x_{1i(A)}+\sum_{i=1}^{N_B}x_{1i(B)}}{N_A+N_B}+\frac{\sum_{i=1}^{N_A}x_{2i(A)}+\sum_{i=1}^{N_B}x_{2i(B)}}{N_A+N_B}$$

$$+\cdots\cdots+\lambda_P\frac{\sum_{i=1}^{N_A}x_{Pi(A)}+\sum_{i=1}^{N_B}x_{Pi(B)}}{N_A+N_B}$$

若$N_A=N_B$则

$$R_0=\frac{N_A\overline{R}_{(A)}+N_B\overline{R}_{(B)}}{N_A+N_0}=\frac{1}{2}\left(\overline{R}_{(A)}+\overline{R}_{(B)}\right)$$

式中：

$$\overline{R}_{(A)}=\lambda_1\overline{x}_{1(A)}+\lambda_2\overline{x}_{2(A)}+\cdots\cdots+\lambda_P\overline{x}_{P(A)}$$
$$\overline{R}_{(B)}=\lambda_1\overline{x}_{1(B)}+\lambda_2\overline{x}_{2(B)}+\cdots\cdots+\lambda_P\overline{x}_{P(B)}$$

$\overline{R}_{(A)}$，$\overline{R}_{(B)}$，R_0算出后应比较三者的大小。若：$\overline{R}_{(A)}>R_0>\overline{R}_{(B)}$，则$>R_0$者属$A$类，$<R_0$者属$B$类；$\overline{R}_{(A)}<R_0>\overline{R}_{(B)}$，则$>R_0$者属$B$类，$<R_0$者属$A$类。

2．将未知属性样品的诸变量值（对数值）代入判别函数，即可求得各未知属性样品的判别函数值，与R_0比较则可判断其归属。

计算实例：

某区发现原生地球化学异常15个，其中7个为矿异常，7个为非矿异常，一个异常性质不明。每个异常分析了Cu、Ag、Bi三个元素，数据见表10—16。未知属性异常Cu含量880ppm；Ag 1.41ppm；Bi 34.4ppm，换算成对数值（Ag乘以100后换算成对数）分别为2.945；2.147；1.537。

现运用判别分析的方法对未知属性异常判断其归属。

（一）求判别函数

表 10—16

矿异常编号	Cu含量(x_1)		Ag含量(x_2)		Bi含量(x_3)		非矿异常编号	Cu含量(x_1)		Ag含量(x_2)		Bi含量(x_3)	
	ppm	对数值	ppm	×100的对数值	ppm	对数值		ppm	对数值	ppm	×100的对数值	ppm	对数值
A-1	380	2.58	0.08	0.90	8.9	0.95	B-1	177	2.25	0.95	1.98	11.5	1.06
A-2	800	2.90	0.17	1.23	10.1	1.00	B-2	143	2.16	0.64	1.80	11.5	1.06
A-3	3550	3.55	0.14	1.15	10	1.00	B-3	215	2.33	0.55	1.74	12.5	1.10
A-4	224	2.35	0.14	1.15	6	0.79	B-4	92	1.96	0.37	1.48	10.9	1.04
A-5	3500	3.54	0.70	1.85	6	0.79	B-5	87	1.94	0.25	1.40	10	1.00
A-6	500	2.70	1.70	2.23	20	1.30	B-6	1000	3.00	0.20	1.30	10	1.00
A-7	500	2.70	0.50	1.70	3	0.48	B-7	600	2.78	0.50	1.70	30	1.48

1．根据下表中矿异常(A)，非矿异常(B)中各变量的对数值计算（表10—17）表中所列各项值。

2．建立求判别函数系数的线性方程组，对于只有三个判别变量时，判别函数：

$$R=\lambda_1x_1+\lambda_2x_2+\lambda_3x_3\cdots\cdots \qquad (10-2)$$

求判别系数$\lambda_K (K=1, 2, 3)$ 的线性方程组为:

$$\begin{cases} s_{11}\lambda_1 + s_{12}\lambda_2 + s_{13}\lambda_3 = d_1 \\ s_{21}\lambda_1 + s_{22}\lambda_2 + s_{23}\lambda_3 = d_2 \cdots\cdots \\ s_{31}\lambda_1 + s_{32}\lambda_2 + s_{33}\lambda_3 = d_3 \end{cases} \qquad (10-3)$$

式中:

$$s_{11} = \Sigma x^2_{1(A)} + \Sigma x^2_{1(B)} - N_A \bar{x}^2_{1(A)} - N_B \bar{x}^2_{1(B)}$$

$$= 60.303 + 39.4906 - 58.9862 - 38.5168 = 2.2906$$

$$s_{22} = \Sigma x^2_{2(A)} + \Sigma x^2_{2(B)} - N_A \bar{x}^2_{2(A)} - N_B \bar{x}^2_{2(B)}$$

$$= 16.2533 + 18.9184 - 14.8918 - 18.5654 = 1.7145$$

$$s_{33} = \Sigma x^2_{3(A)} + \Sigma x^2_{3(B)} - N_A \bar{x}^2_{3(A)} - N_B \bar{x}^2_{3(B)}$$

$$= 6.0711 + 8.7292 - 5.6882 - 8.5582 = 0.5539$$

$$s_{12} = s_{21} = \Sigma x_{1(A)} \Sigma x_{2(A)} + \Sigma x_{1(B)} x_{2(B)} - N_A \bar{x}_{1(A)} \bar{x}_{2(A)} - N_B \bar{x}_{1(B)} \bar{x}_{2(B)}$$

$$= 29.834 + 26.64 - 29.6392 - 26.7414 = 0.0934$$

$$s_{13} = s_{31} = \Sigma x_{1(A)} \Sigma x_{3(A)} + \Sigma x_{1(B)} x_{3(B)} - N_A \bar{x}_{1(A)} \bar{x}_{3(A)} - N_B \bar{x}_{1(B)} \bar{x}_{3(B)}$$

$$= 18.3601 + 18.3304 - 18.3167 - 18.1555 = 0.2183$$

表 10—17

矿异常(A)	$\Sigma x_{1(A)} = 20.32$	$\Sigma x_{2(A)} = 10.21$	$\Sigma x_{3(A)} = 6.31$
	$\Sigma x^2_{1(A)} = 60.303$	$\Sigma x^2_{2(A)} = 16.2533$	$\Sigma x^2_{3(A)} = 6.0711$
	$\bar{x}_{1(A)} = 2.9029$	$\bar{x}_{2(A)} = 1.4586$	$\bar{x}_{3(A)} = 0.9014$
	$\bar{x}^2_{1(A)} = 8.4266$	$\bar{x}^2_{2(A)} = 2.1274$	$\bar{x}^2_{3(A)} = 0.8126$
	$N_A \bar{x}^2_{1(A)} = 58.9862$	$N_A \bar{x}^2_{2(A)} = 14.8918$	$N_A \bar{x}^2_{3(A)} = 5.6882$
	$\Sigma x_{1(A)} \times x_{2(A)} = 29.834$		
	$\Sigma x_{2(A)} \times x_{3(A)} = 9.32$		
	$\Sigma x_{1(A)} \times x_{3(A)} = 18.3601$		
	$N_A \bar{x}_{1(A)} \times \bar{x}_{2(A)} = 29.6392$		
	$N_A \bar{x}_{2(A)} \times \bar{x}_{3(A)} = 9.2035$		
	$N_A \bar{x}_{1(A)} \times \bar{x}_{3(A)} = 18.3167$		
非矿异常(B)	$\Sigma x_{1(B)} = 16.42$	$\Sigma x_{2(B)} = 11.4$	$\Sigma x_{3(B)} = 7.74$
	$\Sigma x^2_{1(B)} = 39.4906$	$\Sigma x^2_{2(B)} = 18.9184$	$\Sigma x^2_{3(B)} = 8.7292$
	$\bar{x}_{1(B)} = 2.3457$	$\bar{x}_{2(B)} = 1.6286$	$\bar{x}_{3(B)} = 1.1057$
	$\bar{x}^2_{1(B)} = 5.5024$	$\bar{x}^2_{2(B)} = 2.6522$	$\bar{x}^2_{3(B)} = 1.2226$
	$N_B \bar{x}^2_{1(B)} = 38.5168$	$N_B \bar{x}^2_{2(B)} = 18.5654$	$N_B \bar{x}^2_{3(B)} = 8.5582$
	$\Sigma x_{1(B)} \times x_{2(B)} = 26.64$		
	$\Sigma x_{2(B)} \times x_{3(B)} = 12.676$		
	$\Sigma x_{1(B)} \times x_{3(B)} = 18.3304$		
	$N_B \bar{x}_{1(B)} \times \bar{x}_{2(B)} = 26.7414$		
	$N_B \bar{x}_{2(B)} \times \bar{x}_{3(B)} = 12.6052$		
	$N_B \bar{x}_{1(B)} \times \bar{x}_{3(B)} = 18.1555$		

$$s_{23} = s_{32} = \Sigma x_{2(A)} \Sigma x_{3(A)} + \Sigma x_{2(B)} x_{3(B)} - N_A \bar{x}_{2(A)} \bar{x}_{3(A)} - N_B \bar{x}_{2(B)} \bar{x}_{3(B)}$$

$$= 9.32 + 12.676 - 9.2035 - 12.6052 = 0.1873$$

$$d_1 = \bar{x}_{1(A)} - \bar{x}_{1(B)} = 2.9029 - 2.3457 = 0.5572$$

$$d_2=\bar{x}_{2(A)}-\bar{x}_{2(B)}=1.4586-1.6286=-0.17$$

$$d_3=\bar{x}_{3(A)}-\bar{x}_{3(B)}=0.9014-1.1057=-0.2043$$

于是（10—3）式为：

$$\begin{cases}2.2906\lambda_1+0.0934\lambda_2+0.2183\lambda_3=0.5572\\0.0934\lambda_1+1.7145\lambda_2+0.1873\lambda_3=-0.17\\0.2183\lambda_1+0.1873\lambda_2+0.5539\lambda_3=-0.2043\end{cases}$$

对于上述方程组可用行列式求解，即

令

$$E=\begin{vmatrix}2.2906 & 0.0934 & 0.2183\\0.0934 & 1.7145 & 0.1873\\0.2183 & 0.1873 & 0.5529\end{vmatrix}=2.016$$

$$E_1=\begin{vmatrix}0.5572 & 0.0934 & 0.2183\\-0.17 & 1.7145 & 0.1873\\-0.2043 & 0.1873 & 0.5539\end{vmatrix}=0.5843$$

$$E_2=\begin{vmatrix}2.2906 & 0.5572 & 0.2183\\0.0924 & -0.17 & 0.1873\\0.2183 & -0.2043 & 0.5539\end{vmatrix}=-0.1301$$

$$E_3=\begin{vmatrix}2.2906 & 0.0934 & 0.5572\\0.0934 & 1.7145 & -0.17\\0.2183 & 0.1873 & -0.2043\end{vmatrix}=-0.9299$$

则：

$$\lambda_1=\frac{E_1}{E}=\frac{0.5843}{2.016}=0.2898$$

$$\lambda_2=\frac{E_2}{E}=-\frac{0.1301}{2.016}=-0.0646$$

$$\lambda_3=\frac{E_3}{E}=-\frac{0.9299}{2.016}=-0.4612$$

将λ_1，λ_2，λ_3的值代入（10—2）式，则得：

$$R=0.2898x_1-0.0646x_2-0.4612x_3$$

上式即为所求的判别函数。

（二）判别效果的显著性检验

计算D^2值和$F_\alpha^{(P,N_A+N_B-P-1)}$的值

$$D^2=|\lambda_1 d_1|+|\lambda_2 d_2|+|\lambda_3 d_3|$$
$$=|0.2898\times0.5572|+|-0.0646\times-0.17|+$$
$$|-0.4612\times-0.2043|=0.2667$$

$$由F_\alpha^{(P,N_A+N_B-P-1)}=\frac{(N_A\times N_B)(N_A+N_B-P-1)}{(N_A+N_B)\times P}\times0.2667$$
$$=3.1115$$

查下临界值表得：

$$F_{0.10}^{3;10}=2.73;\quad F_{0.05}^{3;10}=3.71;\quad F_{0.01}^{3;10}=6.55$$

于是得 $F_{0.10}^{3;10}=3.1115>F_{0.10}^{3;10}=2.73$，其它均小于临界值，故只在 $\alpha=0.10$ 的差异显著，判别有效。

（三）计算各变量的贡献值

$$\text{由} D_{xK}=\frac{|\lambda_K d_K|}{D^2}\times 100\%$$

于是得

$$D_{x(Cu)}=\frac{|0.2898\times 0.5572|}{0.2667}\times 100\%=60.56\%$$

$$D_{x(Ag)}=\frac{|-0.0646\times -0.171|}{0.2667}\times 100\%=4.11\%$$

$$D_{x(Bi)}=\frac{|-0.4612\times -0.2043|}{0.2667}\times 100\%=35.33\%$$

可见Ag的贡献很小，可舍去，只用Cu、Bi作变量建立判别函数，可得同样效果。

（四）对未知属性样品进行判别

1. 计算判别临界值：

因 $N_A=N_B$　故 $R_0=\frac{1}{2}(\overline{R}_{(A)}+\overline{R}_{(B)})$

$$\begin{aligned}\overline{R}_{(A)}&=\lambda_1\overline{x}_{1(A)}+\lambda_2\overline{x}_{2(A)}+\lambda_3\overline{x}_{3(A)}\\&=0.2898\times 2.9029-0.0646\times 1.4586\\&\quad -0.4612\times 0.9014=0.3315\\ \overline{R}_{(B)}&=\lambda_1\overline{x}_{1(B)}+\lambda_2\overline{x}_{2(B)}+\lambda_3\overline{x}_{3(B)}\\&=0.2898\times 2.3457-0.0646\times 1.6286\\&\quad -0.4612\times 1.1057=0.0648\end{aligned}$$

所以　$R_0=\frac{1}{2}(0.3315+0.0648)=0.1981$

由上计算结果得：

$\overline{R}_{(A)}>R_0>\overline{R}_{(B)}$，故大于 R_0 者属矿异常；小于 R_0 者属非矿异常。

2. 计算未知属性异常的判别函数值

将未知属性异常（C）Cu、Ag、Bi的对数含量值代入判别函数得。

$R_{(C)}=0.2898\times 2.945-0.0646\times 2.147-0.4612\times 1.537=0.006$。

因为 $R_{(C)}=0.006<R_0=0.1981$，故原未知属性异常属非矿异常。

四、聚类分析

化探工作中常常要研究元素和样品分类问题。聚类分析则提供了一些数量化的衡量元素或样品相似程度的指标，利用这些指标可将元素样品按其相似程度的大小划分为不同的类，从而揭揭示元素或样品之间的本质联系，这有助于研究元素共生组合关系和对岩体异常等的分类评价。

根据分类对象不同，聚类分析分为R型聚类分析（对元素进行分类），Q型聚类分析（对样品进行分类）。聚类分析一般采用逐次联结法，具体做法如下：

1. 常将实测数据先转换为对数（因为微量元素多属对数正态分布，而且数据过于离

散）。

2．数据均匀化，均匀化的日的是将大小悬殊的数据化为同一度量的水平上。均匀化的方法常用的有：

（1）标准化（用于R型聚类分析）

计算公式：

$$z_{ij}=\frac{x_{ij}-\bar{x}_i}{s_i}$$

式中：

z_{ij}——为标准化数据

z_{ij}——原始数据（对数值）

$\bar{x}_i$——第i个变量的平均值（对数平均值）

$$\bar{x}_i=\frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}x_{ij}$$

s_i——第i个变量的标准离差

$$s_i=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{j=1}^{n}(x_{ij}-\bar{x}_i)^2}$$

i——变量数（$i=1、2、3、\cdots\cdots,\ m$）

j——样品数（$j=1、2、3、\cdots\cdots,\ n$）

（2）正规化（川于Q型聚类分析）

计算公式：

$$w_{ij}=\frac{x_{ij}-x_{i(\min)}}{x_{i(\max)}-x_{i(\min)}}$$

式中：

w_{ij}——正规化数据

x_{ij}——原始数据（对数值）

$x_{i(\max)}$——第i个变量的最大值（对数值）

$x_{i(\min)}$——第i个变量的最小值（对数值）

i——变量数（$i=1、2、3、\cdots\cdots,\ m$）

j——样品数（$j=1、2、3、\cdots\cdots,\ n$）

3．计算相似性统计量

（1）相关系数r（用于R型聚分析）

计算公式：

任何二元素

$$r_{il}=\frac{\sum_{j=1}^{n}(x_{ij}-\bar{x}_i)(x_{lj}-\bar{x}_l)}{\sqrt{\sum_{j=1}^{n}(x_{ij}-\bar{x}_i)^2\sum_{j=1}^{n}(x_{lj}-\bar{x}_l)^2}}$$

$(i、\ l=1、2、3、\cdots\cdots, m)$

$(j=1、2、3、\cdots\cdots, n)$

数据标准化后

$$r_{i,l}=\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}z_{ij}\times z_{lj}$$

$-1\leqslant r\leqslant 1$，$|r|$愈大，元素愈相似

（2）相似性系数$\cos\theta$（用于Q型聚类分析）

计算公式：

任何二样品

$$\cos\theta_{j,K}=\frac{\sum_{i=1}^{m}x_{ij}\times x_{iK}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{m}x^2_{ij}\sum_{i=1}^{m}x^2_{iK}}}$$

（$i=1、2、3、\cdots\cdots$，m）

（K，$j=1、2、3、\cdots\cdots$，n）

$-1\leqslant\cos\theta\leqslant 1$，$|\cos\theta|$愈大，样品愈相似。

（3）距离系数（用于Q型聚类分析）

计算公式：

任何二样品

$$d_{j,K}=\sqrt{\frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}(x_{ij}-x_{ik})^2}$$

（$i=1、2、3、\cdots\cdots$，m）

（K，$j=1、2、3、\cdots\cdots$，n）

对于正规化数据$0\leqslant d\leqslant 1$，d愈小，样品愈相似。

将计算出的相似性统计量排列成矩阵。

4．根据相似性统计量进行分类

（1）选出相似程度最大（即相关系数、相似性系数最大，距离系数最小）的一对元素或样品联结成一类，填入分类表（见表10—18），联结后的元素或样品组成一个新变量（新样品）替换序号较小的变量（样品），去掉序号较大的变量（样品）。

（2）将联结成一类的元素或样品均匀化数据加权平均，替换序号较小的一行作为新变量（新样品）的数据，去掉序号较大的一行数据，其余各行不变。得到比原来少一个变量或样品的均匀化数据表。

加权平均计算公式：

如第i、l两个元素联结后新变量的标准化数据为z_{ij}，则：

$$z_{ij}=\frac{z_j\times N_1+z_{lj}\times N_2}{N_1+N_2}$$

N_1、N_2分别为权，未组合的数据权为1，组合一次权增加1。

（3）根据新变量（新样品）的数据，计算新变量（新样品）与其余变量（样品）间的相似性统计量，其余不变，列出新的矩阵。

（4）重复上述1，2，3各步骤：即挑选相似程度最大的变量（或样品）联结归类；加权平均合并数据；计算新变量（新样品）与其它变量（样品）间的相似性统计量，刷新原矩阵，直至全部联结完毕为止。

（5）制作谱系图（见图10—14）

表 10—18 分类统计表

联结顺序	联结元素或样品		相关系数（相似性系数或距离系数）

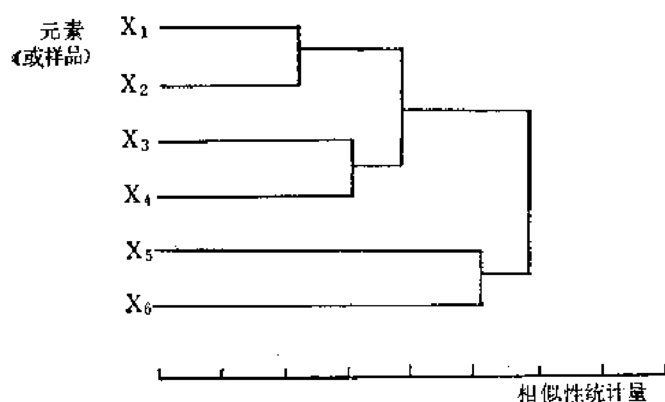


图 10—14 谱系图（示意）

计算实例：

某地一批超基性岩样品，经分析Ni、Co、Cu、Cr、S、As含量如表10—19。用R型聚类分析对元素进行分类。

1. 将原始数据转换为对数，并计算各元素对数值的平均值和标准离差，其结果见表10—20。

2. 将各样品中各元素含量对数值进行标准化。

按照数据标准化公式。

表 10—19

组合样品编号	岩性	元素平均含量（ppm）					
		Ni	Co	Cu	Cr	S	As
1	矿化蛇纹岩	1903	273	160	1178	8163	4
2	蛇纹岩	2328	79	6	3175	586	14
3	蛇纹岩	744	26	1	841	425	3
4	矿化滑镁岩	2782	273	150	2400	8234	37
5	滑镁岩	1775	94	13	3140	54	1
6	滑镁岩	1046	44	6	2093	104	4

表 10—20

样品号 \ 变量	Ni	Co	Cu	Cr	S	As
1	3.2794	2.4362	2.2041	3.0711	3.9119	0.6021
2	3.3670	1.8976	0.7782	3.5017	2.7679	1.1461
3	2.8716	1.4150	0	2.9248	2.6284	0.4771
4	3.4443	2.4362	2.1761	3.3802	3.9156	1.5682
5	3.2492	1.9731	1.1139	3.4969	1.7324	0
6	3.0195	1.6435	0.7782	3.3208	2.0170	0.6021
$\bar{X}i$	3.2052	1.9669	1.1751	3.2826	2.8289	0.7326
Si	0.2175	0.4134	0.8672	0.2357	0.9230	0.5487

$$z_{ij}=\frac{x_{ij}-\overline{x}_i}{s_i}$$

于是可得标准化数据见下表（表10—21）。

表 10—21

变量 \ 样品号	1	2	3	4	5	6
Ni	0.3411	0.7439	−1.5338	1.0993	0.2023	−0.8533
Co	1.1352	−0.1676	−1.3350	1.1352	0.0150	−0.7823
Cu	1.1866	−0.4577	−1.3551	1.1543	−0.0706	−0.4577
Cr	−0.8973	0.9296	−1.5180	0.4144	0.9092	0.1621
S	1.1734	−0.0661	−0.2172	1.1771	−1.1880	−0.8796
As	−0.2378	0.7536	−0.4656	1.5229	−1.3352	−0.2378

3．计算相关系数，列出相关系数矩阵（R_0）按照相关系数计算公式：

$$r_{i,l}=\frac{1}{n-1}\sum_{j=1}^{n} z_{ij}\times z_{lj}$$

于是得相关矩阵（R_0）

	Ni	Co	Cu	Cr	S	As
Ni	1					
Co	0.8458	1				
Cu	0.7576	0.9800	1			
Cr	0.6429	0.2418	0.1813	1		$R_{(0)}$
S	0.4978	0.7280	0.7125	−0.3039	1	
As	0.5601	0.4240	0.3930	0.1998	0.6722	1

4．将 $R_{(0)}$中相关系数最大的 Co、Cu 联结成一类，记为Co′ 填入分类统计表中，并计算Co′的数据。

按照加权平均计算公式

$$z_{ij}=\frac{z_{ij}\times N_1+z_{lj}\times N_2}{N_1+N_2}$$

于是得(表10—22)：

表 10—22

新　　变　　量	1	2	3	4	5	6
Co′ = (Co + Cu)/2	1.1609	−0.3127	−1.3451	1.1448	−0.0278	−0.6200

5．计算新变量Co′与剩余的变量的相关系数，列出刷新相关矩阵$R_{(1)}$

相关系数计算公式同前（以下同）于是得：

	Ni	Co′	Cr	S	As
Ni	1				

Co′	0.8019	1				
Cr	0.6429	0.2116	1			$R_{(1)}$
S	0.4978	0.7202	−0.3039	1		
As	0.5601	0.4085	0.1998	0.6722	1	

6．将$R_{(1)}$中相关系数最大的Ni、Co′联结成一类，记为Ni′填入分类统计表中，并计算Ni′的数据。

Ni′的数据仍按前加权平均的公式计算(以下同)，于是得(表10—23)：

表 10—23

新　变　量	1	2	3	4	5	6
$Ni' = \frac{(Ni + Co' \times 2)}{3}$	0.8876	0.0395	−1.408	1.1296	0.0489	−0.6979

7．计算新变量Ni′与剩余的变量的相关系数，列出刷新相关矩阵$R_{(2)}$

于是得：

	Ni′	Cr	S	As	
Ni′	1				
Cr	0.3553	1			
S	0.6461	−0.3039	1		$R_{(2)}$
As	0.4590	0.1998	0.6722	1	

8．将$R_{(2)}$中相关系数最大的S、As联结成一类，记为S′填入分类统计表中，并计算S′的数据(表10—24)。

表 10—24

新　变　量	1	2	3	4	5	6
$S' = \frac{(S + As)}{2}$	0.4678	0.3438	−0.3414	1.3501	−1.2616	−0.5587

9．计算新变量S′与剩余变量的相关系数，列出刷新的相关矩阵$R_{(3)}$

	Ni′	Cr	S′	
Ni	1			
Cr	0.3553	1		$R_{(3)}$
S′	0.5526	−0.0521	1	

10．将$R_{(3)}$中相关系数最大的Ni′与S′联结成一类，记为Ni″，填入分类统计表中，并计算Ni″的数据(表10—25)。

表 10—25

新　变　量	1	2	3	4	5	6
$Ni'' = \frac{(Ni' \times 3 + S' \times 2)}{5}$	0.7197	0.1612	−0.9814	1.2180	−0.4753	−0.6423

11. 计算新变量Ni″与剩余变量的相关系数，列出刷新的相关矩阵$R_{(4)}$

	Ni″	Cr	
Ni″	1		$R_{(4)}$
Cr	0.1924	1	

12. 最后将Ni″与Cr联结起来，记入分类统计表(表10—26)。

13. 制作谱系图(图10—15)。

表 10—26 分类统计表

联结顺序	联结元素		相关系数
1	Co	Cu	0.9800
2	Ni	Co、Cu	0.8019
3	S	As	0.6722
4	Ni、Co、Cu	S、As	0.5526
5	Ni、Co、Cu、S、As	Cr	0.1924

从上述谱系图可见，在相关系数0.2—0.5的相似水平上，可将上述六个元素分为两大类：一类是Cr（亲氧元素）；另一类是Co、Cu、Ni，As（亲硫元素）。在相关系数0.6左右可将亲硫元素分为两组，一组是S、As（阴离子）；一组是Co、Cu、Ni（阳离子），且Co，Cu相关关系更密切。这样通过R型聚类分析清楚地揭示出这些元素在超基性岩中的相互关系。

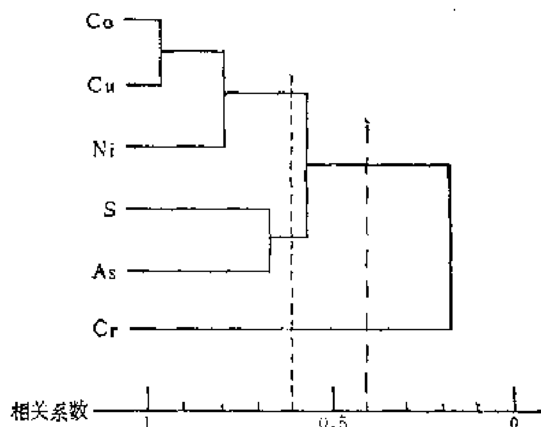


图 10—15 变量分群谱系图

用Q型聚类分析对样品进行分类。

仍以上述超基岩样品分析结果为例。

对样品分类常用距离系数。由于距离系数是对直角座标系而言，即要求变量要互不相关。故可先用R型聚类分析（或R型因子分析）选出互相独立的变量（在用R型聚类分析时，通常取相关系数绝对值小的变量），然后以距离系数对样品进行分类。

上例R型聚类分析结果，在$R=0.6$水平左右可将变量分为三组，即Ni′(Ni、Co、Cu)；S′(S、As)；Cr，现以这三组为变量对样品进行分类。

1. 将变量数据（对数值）进行合并，得出新的数据表：

合并的办法是取该组变量的平均值。于是得(表10—27)：

表 10—27

样品 / 变量	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Ni′	2.6399	2.0143	1.4289	2.6856	2.1121	1.8137
S′	2.2570	1.9570	1.5528	2.7419	0.8662	1.3096
Cr	3.0711	3.5017	2.9248	3.3802	3.4969	3.3208

2. 将数据正规化

按正规化的公式：

$$\omega_{ij}=\frac{x_{ij}-x_{i(\min)}}{x_{i(\max)}-x_{i(\min)}}$$

于是得：(表10—28)

表 10—28

变量 \ 样品	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Ni′	0.9636	0.4658	0	1	0.5436	0.3062
S′	0.7415	0.5815	0.3661	1	0	0.2364
Cr	0.2536	1	0	0.7894	0.9917	0.6864

3. 计算距离系数d_{jK}，列出初始距离系数矩阵$D_{(0)}$

按距离系数公式：

$$d_{jK}=\sqrt{\frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}(x_{ij}-x_{iK})^2}\quad(\text{以下同})$$

于是得：

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
(1)	0					
(2)	0.5262	0				
(3)	0.6148	0.6489	0			$D_{(0)}$
(4)	0.3441	0.4102	0.8216	0		
(5)	0.6509	0.3388	0.6863	0.6453	0	
(6)	0.5399	0.2846	0.4404	0.5986	0.2617	0

4. 将$D_{(0)}$中距离系数值最小的(5)、(6)样品联结成一类，记为(5′)填入分类统计表中，并计算(5′)的数据。

按照加权平均计算公式：

$$\omega'_{j,K}=\frac{\omega_{ij}\times N_1+\omega_{iK}\times N_2}{N_1+N_2}(\text{以下同})$$

于是得(表10—29)：

表 10—29

新样品	Ni′	S′	Cr
$(5')=\frac{[(5)+(6)]}{2}$	0.4249	0.1182	0.8391

5. 计算(5′)与剩余样品的距离系数，列出刷新的距离系数矩阵$D_{(1)}$

于是得：

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5′)
(1)	0				
(2)	0.5262	0			
(3)	0.6148	0.6489	0		$D_{(1)}$
(4)	0.3441	0.4102	0.8216	0	
(5′)	0.5835	0.2841	0.5616	0.6085	0

6. 将$D_{(1)}$中距离系数最小的(2)，(5′)联结成一类，记为(2′)，填入分类统计表中，并计算(2′)的数据。

于是得(表10—30)：

表 10—30

新 样 品	Ni′	S′	Cr
$(2')=\frac{[(2)+(5')\times 2]}{3}$	0.4385	0.2726	0.8927

7. 计算(2′)与剩余样品的距离系数，列出刷新的距离系数矩阵$D_{(2)}$

于是得：

	(1)	(2)	(3)	(4)	
(1)	0				
(2′)	0.5490	0			$D_{(2)}$
(3)	0.6148	0.5768	0		
(4)	0.3441	0.5339	0.8216	0	

8. 将$D_{(2)}$中距离系数最小的(1)、(4)联结成一类，记为(1′)，填入分类统计表中，并计算(1′)的数据。

于是得(表10—31)：

表 10—31

新 样 品	Ni′	S′	Cr
$(1')=\frac{[(1)+(4)]}{2}$	0.9818	0.8708	0.5215

9. 计算(1′)与剩余样品的距离系数，列出刷新的距离系数矩阵$D_{(3)}$。

于是得(表10—32)：

	(1′)	(2′)	(3)	
(1′)	0			
(2′)	0.5134	0		$D_{(3)}$
(3)	0.7049	0.5768	0	

10. 将$D_{(3)}$中距离系数最小的(1′)，(2′)联结成一类，记为(1″)，填入分类统计表中，并计算(1″)的数据。

于是得(表10—32)：

表 10—32

新样品	Ni′	S′	Cr
$(1'')=\frac{[(1')\times2+(2')\times3]}{5}$	0.6558	0.5119	0.7442

11. 计算（1″）与剩余样品的距离系数，列出刷新的距离系数矩阵$D_{(4)}$。

于是得：

	(1″)	(3)	
(1″)	0		
(3)	0.5788	0	$D_{(4)}$

12. 最后将（1″），（3）联结成一类，填入分类统计表中(表10--33)。

13. 制作谱系图（图10—16）。

表 10—33 分类统计表

联结顺序	联结	样品	距离系数
1	(5)	(6)	0.2617
2	(2)	(5)、(6)	0.2841
3	(1)	(4)	0.3441
4	(1)、(4)	(2)、(5)、(6)	0.5134
5	(1)、(4)、(2)、(5)、(6)	(3)	0.5788

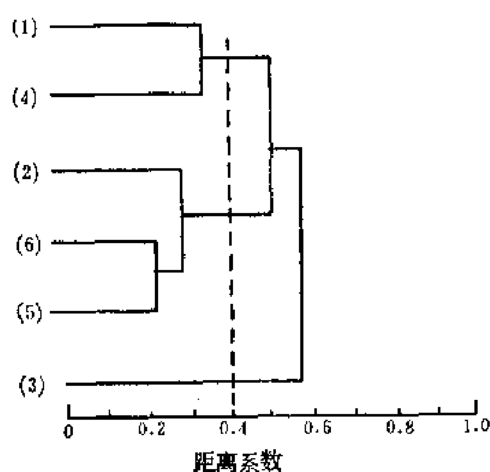


图 10—16 样品分群谱系图

从谱系图上可得：在距离系数0.35—0.5水平上，可将六个样品分成三类：一类是矿化的蛇纹岩（1）及（4）；另一类是无矿化的蛇纹岩（2）及滑镁岩（5），（6）；样品(3)为单独一类，它是无矿化的蛇纹岩。因此，通过Q型聚类分析很好地将该地含矿岩体和不含矿岩体区分开来。至于样品（3）单独划分开，还可进一步研究它与其它无矿岩体的差异。

这里需要特别指出的是运用回归分析，判别分析，聚类分析都是在特定的地质条件下得出的统计规律，因此在利用这些规律对未知进行判断时，一定要注意地质条件的相似性，切不可把某一地质条件下导出的规律，生搬硬套地用于解决不同地质条件下的问题。

化探数据处理中还涉及到其它一些数理统计方法，如因子分析等，可参考有关文献。

第四节 图件的编绘

在对化探工作中搜集的大量原始资料进行系统整理，分析研究的基础上就要编制各种图件。

化探工作的图件能集中、全面和形象地表达化探工作的布置情况和所获得的成果，对于指导野外工作，开展综合研究和异常推断解释等都具有重要作用，应及时精心编绘。

化探的主要图件分：

（一）实际材料图

不受或较少受到编制人主观因素的影响，保持较高程度的客观性。

1．采样位置图及原始数据图

采样位置图以地形地质图为底图，图上标明采样线或采样水系，采样点的位置及样点号。

原始数据图，图上标明全部样点位置、编号、元素含量或其它化探数据，已知矿山与矿种以及重要村镇、公路等。

2．基本地球化学图

客观地反映出不同元素含量（或其它化探数据）在地理位置上的分布，它可供从各个不同角度进行分析研究之用。

3．平面剖面图

在平面图上沿测线绘制元素含量等化探数据变化曲线即得平面剖面图。

4．剖面图

以地质剖面图作为底图，再将化探数据表示上去，以便研究各项化探数据与地质条件的联系。

5．柱状图

在地层柱状图和钻孔柱状图上将化探数据表示上去即得。

（二）综合性图件

对原始资料经过一定加工、推理，运算之后绘制而成。

1．等浓度图

按等比或等差的含量间隔将相等含量点连接起来即得。一般是制作三级浓度图。若数据分布很不均匀，勾绘等浓度线以前，要对数据进行平滑处理（三点、五点移动平均）。

浓度带的划分常取$a^0 \times C_A$为外带，$a^1 \times C_A$为中带，$a^2 \times C_A$为内带。a 为小整数，C_A 为异常下限。如a取 3 ，则外带为C_A，中带为$3C_A$，内带为$9C_A$。

不同类型岩石中，元素的背景不同，同一含量数值在不同岩石中的地质意义也不一样。因而实际工作中有时不编制等浓度图，而编制等衬度图。

2．各种数理统计分析的图件

如直方图、累积频率曲线图，趋势分析、回归分析、判别分析，聚类分析，因子分析等所编制的图件。

在编制各种综合性图件中，除用元素含量外，也可用垒加、垒乘和元素的比值成图，而使这些数据的规律性表现得更明显。

（三）推测性图件

如地球化学分区图、成矿预测图等。

第十一章 异常解释评价

第一节 任务和要求

异常解释评价的任务是要说明异常产生的原因；确定异常地段的含矿性，如是否具有成矿远景；或地下矿体的赋存状态如何（包括矿体的位置、矿石类型、规模大小、品位高低等）。不同工作阶段化探的任务不同，其成果的解释评价的要求也不一样。

区域化探和普查找矿（1:20万—1:25万中小比例尺化探）主要任务是查明成矿远景区。异常解释评价时要求阐明异常分布的规律，如与地层、岩性岩相、构造、岩浆岩等的关系，指出寻找各类矿产的远景区。

详查（1:1万、1:5千，1:2千大比例尺化探）基本任务是发现被疏松层覆盖的矿体以及盲矿体。异常解释评价时要求区分矿异常（包括矿体和矿化有关的异常）和非矿异常（如成岩作用，火山作用及其它自然作用和人为的干扰等引起的异常），推断盲矿和被覆盖矿体的可能类型和存在部位，预测矿体规模大小，矿石品位等，提出验证工程施工的位置。

第二节 异常解释评价的依据

1. 异常所处的地质条件：因为矿产的形成和分布受到成矿地质条件（如地层、岩性、岩相一古地理、构造、岩浆岩、变质条件、风化条件及地貌条件等）的控制。例如对于内生矿床主要受岩浆岩、构造和岩性条件的控制，沉积矿床主要受地层和岩相一古地理条件的控制。总之，特定的矿床，总是在特定的地质条件下产出，所以异常所处的地质条件是否有利成矿，是异常解释评价的最重要依据。

2. 元素的地球化学特征：即元素在地壳中分布分配、迁移、集中、分散、共生组合、存在形式的规律。

3. 异常本身的特点：如异常的形态、规模、强度、连续性、渐变性、元素组合及分带性，元素对的比值等。

4. 当地的气候、地形条件、植被、疏松覆盖物的情况（性质和厚度）：它们影响元素的淋溶和次生富集，异常的位移、汇水盆地的范围，地下水的补给，排泄和运动方向，异常是否被外来疏松层掩盖等。

5. 自然和人为因素的干扰：如废矿堆、古代选冶场遗址、运矿的道路、化肥农药，采样加工过程中的污染、分析计算的误差以及某些自然作用（如成岩作用，火山作用、生物作用等）的影响。

6. 数理统计分析的资料：如判别分析、聚类分析、回归分析等资料。

7. 其它找矿方法的资料：如地质、物探等方法的资料。

第三节　异常解释评价的方法

异常解释评价本身是一个实践—认识—再实践—再认识的过程，逐步达到对异常作出合乎实际的解释和评价。工作方法上常常采取从已知到未知，由点到面的方法。

具体做法：

一、异常分类排队

在资料整理的基础上发现的异常，应初步进行分类排队。目前生产上根据成矿地质条件和异常本身的特征将异常分为四类：

Ⅰ类：指与已知矿床、矿体有关的异常；

Ⅱ类：推断与矿有关的异常；

Ⅲ类：指性质难以肯定的异常；

Ⅳ类：指非矿异常。

在此基础上提出异常检查的顺序，逐步进行检查。

二、异常检查

异常检查的任务在于查明异常产生的原因，异常是由成岩成矿作用引起的，还是其它自然或人为的因素干扰造成的异常。

检查的方法：

（一）现场勘查

在异常范围内或附近详细观察地质情况（地层、构造、岩性岩相、岩浆岩、矿化和蚀变等），以及土壤、植物、地形等情况，是否有人为的或自然的干扰因素。对水系异常要沿水系向上游及水系两侧山坡搜索，以了解异常产生的原因。这时可配合使用一些现场分析技术。

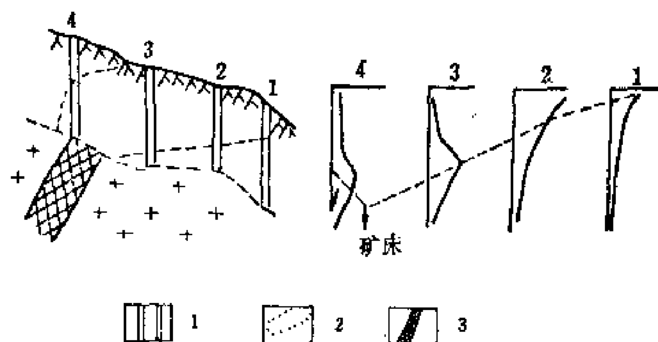


图 11—1　生根的土壤矿异常

1—浅井，2—高含量带，3—矿体

（二）重复采样

在现场勘查未发现找矿标志或其它产生异常的原因时，往往在异常处重复采样，以证实异常的存在。土壤异常检查还可加大采样深度，不生根的异常是某些自然或人为干扰造成的（图11—1，11—2）。

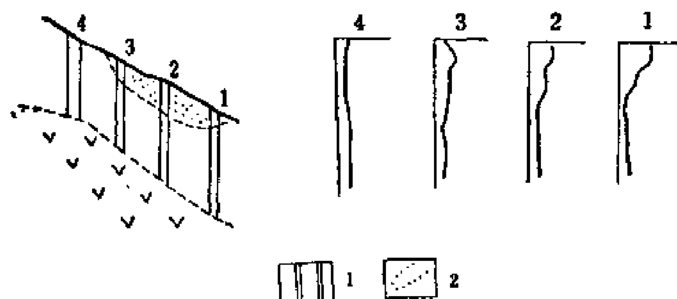


图 11—2　不生根的非矿异常

1—浅井，2—高含量带

（三）用其它方法验证

如以岩石地球化学测量检查土壤异常，以土壤或岩石地球化

学测量检查水系沉积物异常。

三、异常评价

异常评价的任务，主要是分辨矿异常（矿体异常、矿化异常）和非矿异常，并推测矿体赋存的空间位置，预测矿床、矿石类型、品位、规模等。

（一）区分矿异常与非矿异常，矿体异常与矿化异常

1．对比已知矿异常和待判异常所处的地质条件和异常本身的特点（异常形态、规模、强度、连续性、渐变性，元素的组合、分带、元素对的比值）作出判断。

矿异常与非矿异常的一般特征：

矿异常	非矿异常
地质条件有利成矿。	地质条件不利于成矿。
异常形态比较规则，连续性好，规模较大，异常强度高，有浓度中心，有渐变的趋势。	异常形态没有一定的规则，连续性差，规模小，强度低，没有浓度中心，无明显渐变的趋势。
组分复杂，具有明显的分带现象。	组分简单，分带不明显。

2．研究异常中元素存在形式，采取偏提取技术区分矿异常与非矿异常。

例如：四川冶金605地质队在某斑岩铜矿区进行化探工作。对土壤中 Cu 异常含量达1000—2000ppm处进行槽探，只见到蚀变闪长岩及含铜石英脉（少量），因而对花岗闪长斑岩中铜矿化引起的异常的评价带来严重的干扰。经研究，由于该区多雨，闪长岩风化的土壤中，主要矿物为斜长石，角闪石、黑云母和粘土矿物。铜主要以类质同像存在于黑云母中，含量可达数千ppm；而斑岩铜矿风化的土壤中主要矿物为长石，石英和粘土矿物，风化后的土壤中铜部分被淋失，铜以硫化物或孔雀石存在。于是经过试验用饱和溴水和柠檬酸铵进行偏提取，可浸出土壤中以硫化物或孔雀石存在的铜（可达 70%），而黑云母中的铜只有用王水才能溶出，其它方法只能溶出 10—20%，因而用易溶性铜≥300ppm 和易溶性全铜的比值≥0.3这两项指标可以区分出斑铜矿引起的异常，而排出了闪长岩引起的无矿异常的干扰。

3．总结工业矿体异常与非工业矿体异常特征的差异，区分矿体异常和矿化异常。

例如辽宁青城子铅锌矿，矿化分五期，Pb—Zn 工业矿体在第二矿化期生成，其原生晕的特征Pb>300ppm，As>100ppm，Cu/Pb<0.2，按此指标经验证见矿率达80%。非工业矿体原生晕的特征Pb<300ppm，As<100ppm，Cu/Pb>0.2，经验证为含铜石英脉或无经济价值的分散矿化引起。

4．应用数理统计的方法（如判别分析、聚类分析）区分矿异常与非矿异常，矿体异常与矿化异常。

（1）判别分析的运用

例如广西某铜矿区发现异常15处，有些已知是矿体引起的，有些是非矿异常，有些性质不明。该区根据已知矿异常和非矿异常中Cu、Pb、Zn的含量建立判别函数（R）

$$R=6.28Cu-45.8Zn-31.7Pb$$

判别函数临界值 $R_0=4.7$，$R>R_0$者为矿异常，$R<R_0$为非矿异常。对于未知属性异常根据Cu、Pb、Zn含量求出其判别函数值，从而判别其归属（表11—1）。

又如江西261队在某钼矿根据已知矿体和矿化原生晕中Mo、Cu、Be的几何平均值的对

表 11—1　广西某铜矿判别分析统计表

	矿	异	常	非	矿	异常	待	判	异常
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
R	20.9	24.4	26.8	−25.4	−11.6	−7.8	20	7	36
R_0		4.7							
判别							矿异常	矿异常	矿异常
验证							见矿	见矿	见矿

表 11—2

未知属性异常编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R	−4.92	−4.5	−4.69	−4.1	−8.95	−12.56	−11.3	−18.72	−19.86	−12.14

数导出判别函数（R）。

$$R=1.6\text{Ln Mo}-3.45\text{Ln Cu}-2.64\text{Ln Be}$$

以此区分工业矿体的原生晕与无工业价值的矿化的原生晕。判别临界值$R_0=-10$，$R>R_0$矿体晕，$R<R_0$矿化晕。该区十个未知异常根据Mo、Cu、Be含量的对数值求出判别函数值，（表11—2）从而判断其归属（图11—3），其结果比较有效地区分了工业矿体晕和矿化晕。

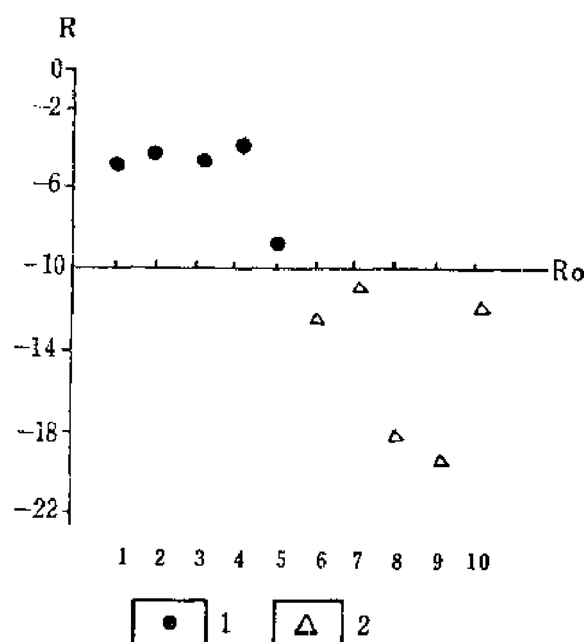


图 11—3　某铀矿判别分析图

1—矿体晕；2—矿化晕

（2）聚类分析的运用

例如吉林某镍矿对十二个超基性岩体以Cu、Co、Ni、S作为变量，利用相似性系数$\cos\theta$进行Q型聚类分析，以区分含矿岩体和无矿岩体。

$$\cos\theta_{j,k}=\frac{\sum_{i=1}^{m}x_{ij}\times x_{ik}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{m}x_{ij}^2\times\sum_{i=1}^{m}x_{ik}^2}}$$

（i变量　$i=1、2\cdots\cdots,m$）

（j,k样品　$j,k=1、2\cdots\cdots n$　$j\neq k$）

其结果如下（表11—3，图11—4）：

从谱系图上可以看出，在相似性系数−0.7310至0.6816之间可将12个岩体分成两群，即$_{1上}$，9，$_{1下}$，7，2，3号岩体为一群。属含矿岩体；而32，31，新3、4、5、6号岩体为另一群，为无矿岩体，有效地将无矿和含矿岩体分开。

（二）判断矿体位置

表 11—3 吉林某镍矿岩体分类统计表

联结顺序	联结岩体		相似性系数
1	1下	9	0.996
2	新3	4	0.995
3	1下，9	1上	0.991
4	5	6	0.972
5	7	2	0.971
6	新3、4	5.6	0.945
7	1下，9，1上	7，2	0.937
8	1下，9，1上，7，2	3	0.917
9	新3，4，5，6	31	0.857
10	新3，4，5，6，31，	32	0.681
11	新3，4，5，6，31，32	1下，9.1上，7，2，3	－0.731

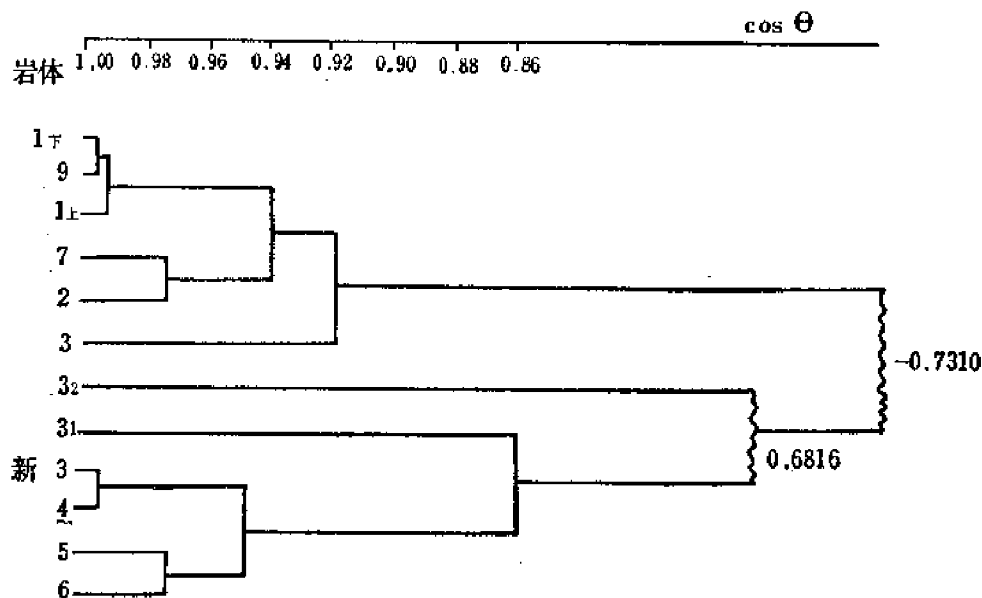


图 11—4 吉林某镍矿岩体谱系图

1．利用元素组分分带

（1）利用指示元素组合

例如：福建管查热液铜矿，原生晕水平分带Sn、As（内带）；Cu（中带）；Pb、Zn、Ag（外带）。垂直分带：Sn、As近矿；Cu较近；Pb、Zn、Ag较远（前缘）。

该矿区南部出现Sn、As强异常，属近矿指示元素；北部出现Pb、Zn、Ag强异常，属远矿指示元素。据此推测矿区南部矿体已接近尾部，远景不大，北部深部有盲矿。后经钻探证实确是如此。

又如云南个旧 Sn、Cu、Pb 多金属矿，经研究该矿床原生晕组分分带明显（图11—5）。

第一带 （岩体内）W、Be、Nb（Sn、Cu、Bi）。

第二带 （岩体外边部）Cu、W、Bi（Sn、Be、As）。

第三带 Sn、Cu（Bi、W、Mo）。

第四带 Sn、Pb（Cu、Ag、In、Cd）。

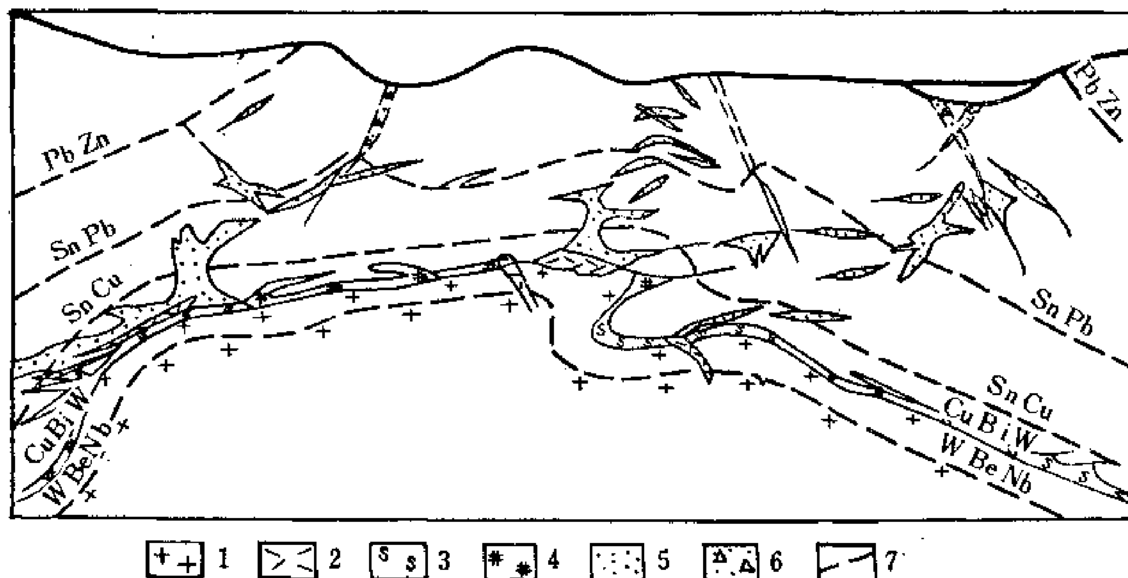


图 11—5 个旧锡矿原生晕垂直分带示意图

1—花岗岩；2—长英岩；3—矽卡岩；4—硫化矿；5—氧化矿；6—断层；7—元素分带线

第五带Pb、Zn（Sn、Cd ,Ag、Mn)。

第六带 Mn（Pb、Zn、Ag、Sb)。

当第二带元素组合出现时，距岩体<100m。当第三、四带元素组合出现时，距岩体为100—300m，当第五带元素组合出现时，距岩体<600m，当第六带元素组合出现时，距岩体>600m。用上述指标预测盲岩体埋深，预测四个，两个已被证实。

（2）利用元素对的比值

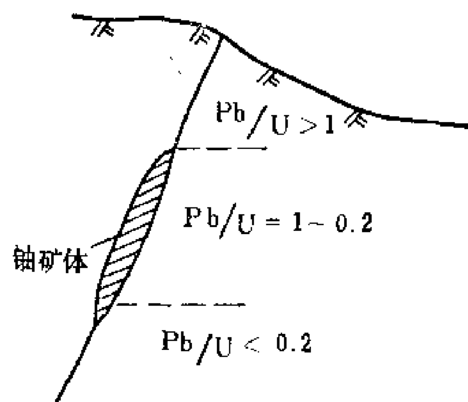


图 11—6 铀矿体原生晕垂直分带示意图

例如苏联某热液铀矿床原生晕，在垂直方向上铀含量变化不大，而伴生的铅从上到下逐渐降低。所以Pb/U从地表往下变小，矿体前缘Pb/U>1，在矿体部位Pb/U=1—0.2，在矿体尾部Pb/U<0.2（图11—6)。因此根据Pb/U可判断矿体相对位置。

又如河南某铁铜矿床通过原生晕分带性的研究，总结出该区判断剥蚀深度的指标如下：

Ag/Cu高	Mo/Cu低	剥蚀浅	剥蚀面位于铜矿上部
Ag/Cu低	Mo/Cu高	剥蚀中等	剥蚀面位于铜矿体的尾部
Mo/Cu低	Zn/Cu高	剥蚀程度深	铜矿体已经被剥蚀

2．利用浓度分带

对主要成矿元素的原生晕来说，地表有面积较大的外带，而中带面积较小，说明盲矿可能埋藏较深（图11—7 a)

大面积中带的出现，说明矿体埋藏较浅，中带的范围往往与盲矿体或矿群位置的投影

一致（图11—7b）。

地表有大面积的浓度内带时，矿体一般已出露地表（图11—7 c）。

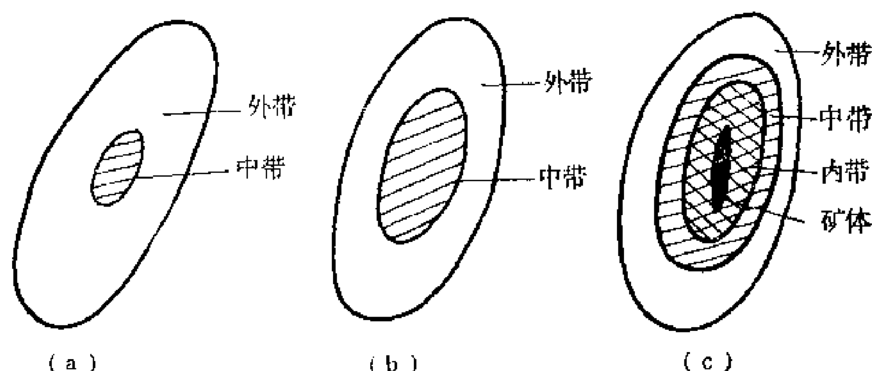


图 11—7 矿体不同埋深地表浓度分带特征示意图

（三）预测矿床，矿石类型

晕中的指示元素的组合和含量特征与矿床，矿石类型有关。通过晕中指示元素组合和含量特征的研究，可以预测深部盲矿床和矿石类型。

例如根据元素的组合推测矿床类型。如分散流中出现As、Sn、Cu、B的组合，对应的矿床为硫化物锡石型矿床；W、Sn、Mo、Bi的组合，对应的矿床为高温热液矿床；Pb、Zn、Cu的组合，对应矿床为中温热液矿床；Sb、Hg、Pb的组合，对应矿床为低温热液矿床。

又如陕西某矿区，成矿分两期，一期为铜铁矿、矿石矿物为黄铜矿，磁铁矿，伴有黄铁矿等；另一期为铅锌矿，矿石矿物为方铅矿、闪锌矿，伴生有黄铁矿等。

经研究已知矿体原生晕确定，区分铁铜矿体除Cu含量不同外；

铁矿体 $Ag<0.5ppm\ \frac{Ag\times 1000}{Cu}<1$

$$As<20\ ppm\ \frac{As\times 100}{Cu}<2$$

铜矿体 $Ag>0.5ppm\ \frac{Ag\times 1000}{Cu}>1$

$$As>20ppm\ \frac{As\times 100}{Cu}>2$$

对于铅锌矿Pb>80ppm，Zn>100ppm。

该矿区东部一带地表异常Ag、As的含量及元素对（Ag/Cu、As/Cu）比值显著高于铁矿异常，推测盲矿可能为铜矿；此外还有较大的Pb、Zn异常，含量较高(200—300ppm)，推测有铅锌矿体存在。经钻孔验证获得与预测一致的结果。

（四）矿体规模、品位的预测

对于原生晕的研究，苏联巴尔苏科夫和弗拉索夫研究锡矿床原生晕中氟的含量预测深部锡矿化的规模。他们应用多相平衡中微量组分的分配定律，导出氟在锡矿脉的热液相(以矿体上部热液充填脉为代表）和结晶固相（以蚀变岩石为代表）之间的分配系数公式。

$$K=A\times\frac{F_{op}}{F_p}+B\times\frac{M_p}{M_{op}}$$

式中：F_{op}和F_p分别为氟在晕中和脉中的平均含量。

M_{op}和M_p分别为晕和脉的厚度。

在实际计算中可采用近似公式：

$$K\approx\frac{C_p}{C_{op}}$$

式中：C_p——脉中给定元素的平均含量或线金属量，

C_{op}——晕中该元素的平均含量或线金属量。

他们根据已知某矿区10个剖面上获得的实测资料，导出氟的分配系数的倒数$\left(K_p=\frac{1}{K}\right)$与下伏锡的线金属量（$Q_L$）之间存在正相关关系，其线性相关系数$r=0.98$，其回归方程为：

$$Q_L=68.5-59.3K_p$$

据此对未知矿化地区的预测取得了较好的效果。

对于残坡积晕的研究

经研究晕中的线（面）金属量与下伏矿体的规模成正比，即：

$$M_L=\Sigma(C_i-C_0)\Delta x=qch$$

$$M_s=\Sigma(C_i-C_0)\Delta s=qcs$$

式中：

M_L——为晕中线金属量，单位：m%

M_s——为晕中面金属量，单位：m²%

C_i——为各取样点的实测含量，单位：%

Δx——为取样点控制的距离，单位：m

Δs——为取样点控制的面积，单位：m²

C_0——为当地的背景值，单位：%

q——富集系数

c——矿体平均品位，单位：%

h——矿体厚度，单位：m

S——矿体出露面积，单位：m²

如果我们通过试验求出某一地区某一元素的富集系数q，就可以根据次生晕中线或面金属量估算矿体的规模和品位。如：苏联某Pb—Zn矿区在已知矿体上曾进行试验，求得Pb之富集系数$q=2.3$，根据

$$\Sigma(Ci-C_0)\Delta s=q\times c\times S$$

$$c=\frac{\Sigma(C_i-C_0)\Delta s}{q\times S}$$

计算得出Pb之品位为7.0%，刻槽样品定量分析结果为8.54%，相当接近。

又如苏联某铜矿、根据

$$M_s=S(C_{cp}-C_0)$$

M_s——面金属量

S——分散晕面积

C_{cp}——晕中Cu之加权平均含量

C_0——背景值

来评价矿床规模，如表11—4。

表 11—4

异常号	$S(km^2)$	$C_{cp}(\%)$	$C_0(\%)$	M_s
1	8.16	0.012	0.0023	0.0816
2	17.94	0.016	0.0046	0.202
3	18.58	0.011	0.003	0.1424

表中第1，2异常是由储量比值为1:2.5的矿床引起的，所得相应 M_s 值也是1:2.5，由此可以预计引起第三个异常的矿床储量应为第一个矿床的 2 倍左右。

在我国某矿区，对该区A、B、C、D四条多金属矿脉进行了次生晕的研究工作，其中A脉为已知矿脉，其厚度与品位已由刻槽取样化验而得，由此可计算得q值。计算Pb的q值为1.7，另三条矿脉计算结果如下：

表 11—5

矿　　脉	M_L (m·%)	q	矿脉线金属量（ch）计算值（m·%）	验证结果
B	3.77	1.7	2.22	2.46
C	2.75	1.7	1.62	1.90
D	1.65	1.7	0.97	0.93

计算结果与验证结果十分接近。

对于分散流的研究，索洛沃夫提出根据分散流面金属量估计区域矿产的储量的方法，即：

$$Q = \frac{1}{K' \times K} \times \frac{\Sigma p'}{40} \times H$$

式中：

Q——分散流控制区内某种矿产的金属储量（t），

K'——分散流面金属量与次生晕面金属量的区域性经验比例系数，

K——次生晕面金属量与矿体面金属量区域性经验比例系数，

p'——分散流面金属量（$m^2 \cdot \%$）。

H——根据地质条件预测的深度（m）。

此外还有利用回归分析的方法，预测矿体的品位。

例如地矿部物化探所在长江中下游进行铁帽的研究中，根据铁帽中残留金属含量，利用回归分析预测原生矿石品位。他们以十个矿床铁帽中铜含量（x）与原生矿石铜品位

(y) 的关系建立回归方程，其表达式为：

$$y=1.9734\sqrt{x}$$

利用上述回归方程将五个矿点铁帽中Cu含量代入，可以分别得到各点原生矿石中品位的预测值。所得的这些值与计算残留比例所得的预测值相比较，回归分析预测的结果较为准确（表11—6）。

表 11—6 矿石品位预测对比表

地点	铁帽中Cu(%)的几何平均值	原生矿石中Cu的平均品位（%）		
		以回归分析预测	以残留比例预测	实际平均品位
11	0.148	0.76	0.49	0.85
12	0.214	0.91	0.71	1.30
13	0.138	0.73	0.46	0.73
14	0.130	0.71	0.43	0.70
15	0.180	0.84	0.60	0.84

四、验证

所谓验证就是利用工程（如探槽、浅井、钻探、坑探等）揭露引起异常的地质体。

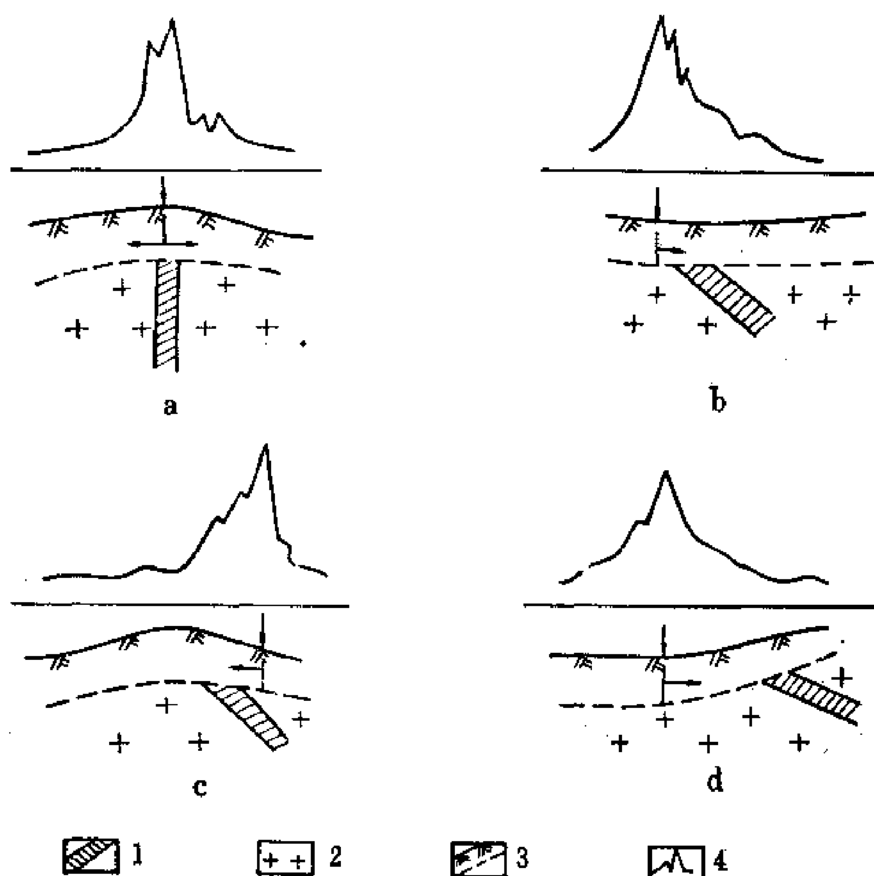


图 11—8 用探槽检查异常示意图

1—矿体；2—围岩；3—浮土；4—异常曲线

在实际工作中经过对比分析，认为是矿异常应布置一定的山地工程进行验证，首先揭露基岩面的矿化，然后进行深部揭露。例如对土壤异常，在浮土厚度小于2—3m，可用探槽揭露。布置原则：探槽方向应垂直次生晕的走向，如异常走向不明，则尽量垂直矿体之估计走向。探槽可在异常峰值处开挖，但下伏矿体不一定在峰值下方，视地形和产状而变（图11—8）。

浮土厚度大于3m，探槽难于施工。可用浅井或浅钻。

对于异常的验证应予以充分地重视，加强这方面的工作，它不仅是及时使化探异常转化为地质找矿效益，而且也是总结经验，提高异常推断解释水平所必需。

下面介绍一个深入研究矿区地球化学及地球化学异常特征，及时进行验证，取得较好地质找矿效果和经济效益的实例。

湖北大冶鸡冠咀矿区位于大冶县城以西4.5km处，与大冶铜绿山铜铁矿床相距1.5km。

六十年代初期原鄂东地质队在铜绿山矿区及其外围开展1:1万综合地质测量，将本区亦列为成矿远景区。1964年曾在本区零散施工15个钻孔，由于孔深都未超过200m，除011线验证一个小磁异常有三个钻孔见薄层铜铁矿体外，其余钻孔均未见矿。

1979年至1981年鄂东南地质大队开展了铜绿山及其外围地球化学特征与成矿预测的研究工作，通过研究，圈出了鸡冠咀铜铁成矿有利地段。1981年下半年投入钻探验证。截至1983年5月，共施工钻孔22个，初步查明该地段为一中型铜硫矿床（其中伴生金可达大型）。

一、矿区地质简况

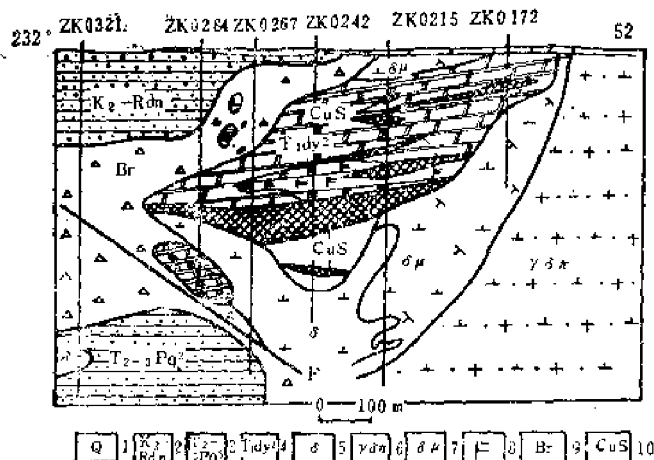


图 11—9　鸡冠咀矿体纵剖面示意图

（据鄂东南地质大队）

1—第四系；2—上白垩—第三系；3—三叠系中，上统蒲圻群；4—三叠系下统大冶群；5—闪长岩；6—花岗闪长斑岩；7—闪长玢岩；8—断层；9—断裂角砾岩；10—铜硫矿体

矿区处于阳新岩体西北端。地表除南段鸡冠山一带有少量基岩出露外，多被湖积淤泥覆盖。据钻孔揭露，矿区西北部为第三系—白垩系砂砾岩，南部为闪长岩类岩石。断裂构造复杂。三叠系中上统蒲圻群及三叠系下统大冶群地层呈大小不一的俘虏体隐伏于岩体之中。铜硫矿体多产于三叠系地层与闪长岩接触带附近（图11—9）。

地层：

上白垩统—第三系东湖群（K_2—Rdn）

发育于矿区西北部，为紫红色、紫灰色砂砾岩，夹少量泥质粉砂岩，金属矿化较少见。

中上三叠统蒲圻群（$T_{2-3}pq$）

见于矿区西部岩体中，为紫红色、灰绿色粉砂岩。近接触带或构造破碎带，岩石多碎裂。常见黄铁矿化、黄铜矿化，局部可构成黄铁矿矿体或含铜黄铁矿矿体。

下三叠统大冶群（T_1dy）

隐伏于矿区中部岩体内，为灰岩、白云质灰岩，且均已蚀变为大理岩、白云质大理岩。根据岩性对比，它们相当于区内大冶群第五岩性段至第七岩性段（T_1^5—T_1^7），为区内最重要的赋矿层位。

岩浆岩

矿区内岩浆岩具多期次活动特点，穿插关系清楚（图11—9）。近矿部位为闪长岩、闪长玢岩，它们为燕山晚期侵入产物，闪长岩外侧为花岗闪长斑岩，系燕山早期侵入产物。

构造

区内断裂构造复杂，断层角砾岩极为发育，主要断裂有两条：

1．北北东向断裂，为贯穿矿区南北的隐伏断裂构造，走向N20°E，倾向南东，倾角35°左右，为逆断层，是主要控矿构造。

2．北东东向断裂（又称鸡冠咀断裂）走向N68°E，倾向南东，倾角75°左右，为成矿期后断裂，常破坏了矿体的连续性，断距可达250余m。

二、矿区地球化学特征

（一）岩浆岩地球化学特征

矿区岩浆岩化学成分及成矿元素、部分造岩元素含量分别统计于表11—7及表11—8。

由表11—7可以看出，矿区岩浆岩与地壳同类岩石(据戴里）相比，具有碱度（Na_2O+K_2O）较高的特点（平均高出1%—2%），说明区内岩浆结晶后期伴有较强的碱交代自变质作用，它有利于成矿元素的迁移和富集。此外，与地壳岩浆岩相比较，矿区岩浆岩中铁的含量（Fe_2O_3+FeO）也要高一些，尤其是闪长岩，氧化铁含量达8.33%，可为成铁作用提供部分矿源。

由表11—8可看出，主要微量元素Cu、Pb、Zn、Co的含量与地壳同类岩石相比，也稍高些。Cu×1000/Fe比值进一步表明，区内岩浆岩具有富铜趋势，它们的Cu/Fe比值高于地壳同类岩石。其中燕山早期侵入的花岗闪长斑岩不仅铜的含量远高于地壳同类岩石，其Cu/Fe比值更比地壳同类岩石高得多，说明区内花岗闪长斑岩具有成铜专属性。

区域研究结果表明，利用岩浆岩Cu/Fe比值确定他们的成矿专属性有一定参考价值，一般经验特征为：

岩浆岩铜量小于50ppm，Cu×1000/Fe<1.0为成铁岩体；

岩浆岩铜量大于50ppm，Cu×1000/Fe>1.0—2.0为成铁铜岩体；

岩浆岩铜量大于200ppm，Cu×1000/Fe>5.0成铜岩体，参照上述标志，矿区燕山早期侵入的花岗闪长斑岩具有成铜专属性，燕山晚期侵入的闪长岩具有成铁专属性。因此，鸡冠咀地段为铜铁成矿的有利地段。

（二）构造地球化学特征

沿区内主要控矿构造NNE断裂带自南部大青山、经猴头山至北部鸡冠山一带采集地球化学样品，分析结果（表11—9）表明：

1．与区域岩浆岩背景相比，断裂带中Fe、Cu、Pb、Zn、Mo、Ag、As等成矿有关元素明显富集，说明沿该断裂带确有矿化活动。

表 11—7 矿区岩浆岩化学成分含量统计表

岩石名称	期 次	样品数	化学成分（%）											总和	(Na_2O+K_2O)	(Fe_2O_3+FeO)
			SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	其他			
花岗闪长斑岩	燕山早期侵入	9	63.01	0.50	16.33	2.37	2.89	0.12	1.35	4.43	3.43	3.29	1.73	100.36	7.63	5.26
闪长岩	燕山晚期侵入	4	56.60	0.76	17.12	4.70	3.63	0.15	2.36	5.62	4.26	2.94	2.70	100.84	7.20	8.33
戴里花岗闪长岩			65.01	0.57	15.95	1.74	2.65	0.07	1.91	4.42	3.70	2.75			6.45	4.39
戴里闪长岩			56.77	0.84	16.67	3.16	4.40	0.13	4.17	6.74	3.39	2.12			5.15	7.56

注：矿区岩浆岩化学成分为该队铜录山典型矿床研究组资料。

表 11—8 矿区主要岩浆岩微量元素含量统计表

岩石名称	样品数	化学元素平均含量（ppm）															Cu×1000/Fe
		Cu	Pb	Zn	Mo	Co	Ni	Fe	Mn	Ga	V	Ti	Cr	Ba	BeO	Zr	
花岗闪长斑岩	6	67	27	63	<3	13	10	2500	500	21	103	3200	95	460	3.3	25.8	2.68
闪长岩	7	21	30	46	<3	16	10	27100	1500	19	157	3300	71	290	3.8	279	0.77
地壳花岗闪长岩		20	20	60	1.0	5	8	27000	600	20	40	2300	25	830	5.5	200	0.74
地壳闪长岩		35	15	72	0.9	10	55	58500	1200	20	100	8000	50	650	1.8	260	0.60

备注：
1. 矿区岩浆岩化学元素丰度据区测队资料，为光谱分析结果。
2. 地壳岩浆岩化学元素丰度据维格拉多夫(1962)。

2. 沿断裂自南向北，Cu、Pb、Zn、As、Mn等元素含量有逐渐增高的趋势，推测北部鸡冠山一带成矿活动更为强烈或矿化剥蚀较浅，成矿条件优于南部猴头山、大青山等地段。

表 11—9 猴头山—鸡冠咀NNE断裂带元素含量

方向	采样地点	样号	断层描述	元素含量（ppm）							
				Fe（%）	Cu	Pb	Zn	Mn	Mo	Ag	As
北—南	鸡冠咀	G27	充填物为角砾岩	4.00	300	20	300	300	4	<0.2	100
		28	充填物为角砾岩	28.30	1500	30	1000	500	35	<0.5	400
		29	充填物为角砾岩	2.30	300	15	100	150	3	0.7	150
		30	充填物为角砾岩	1.90	100	10	50	150	2	≤0.2	≤100
		31	两组断裂交会处	20.80	1200	100	300	250	150	3.0	500
	猴头山—大青山	32	充填物为铁质胶结	5.3[illegible]	300	30	100	300	5	1.0	200
		33	角砾岩	3.70	200	10	50	≤100	1	≤0.2	100
		34	角砾岩	3.20	200	10	150	700	2	0.5	200
		35	角砾岩	3.85	200	10	100	≤100	1	≤0.2	100
		36	断裂局部拐弯处	9.10	500	50	500	400	35	≤0.2	1000
		37	角砾岩	1.74	100	20	50	300	2	0.5	≤100
		38	角砾岩	6.80	350	10	300	200	3	≤0.02	350
		39	角砾岩	5.55	200	20	400	100	3	≤0.2	300
		40	角砾岩	4.20	50	20	70	<100	2	0.5	≤100
		41	角砾岩	6.80	300	20	50	<100	2	≤0.2	100
		42	角砾岩	9.15	50	25	70	<100	3	≤0.2	100
		43	角砾岩	3.40	20	~10	≤50	<100	1	0.3	<100
	阳新岩体元素背景平均值			2.65	55.9	9.4	36.5	531	<3	<0.2	<100

注：断裂带资料根据该头许国辉资料整理

（三）地球化学异常特征

1. 平面地球化学异常特征

根据铜绿山—大青山铜铁矿田内237个钻孔开孔后第一、二两个基岩化探样品，取其平均分析结果，编制了矿田地球化学异常图（图11—10），由该图可以看出：

（1）Cu、Mo、Ag诸元素异常均环绕柯锡太花岗闪长斑岩体（亦有人称为铜绿山花岗闪长斑岩体）呈空心环状分布。这一分布特征与我国一些典型斑岩铜矿地球化学异常分布模式十分相似。因而，认为铜绿山—大青山铜铁矿田为一广义的接触交代—斑岩复合型铜铁矿田。

矿田内已知矿化露头和隐伏矿床均分布于环状异常之内，且矿床规模、剥蚀程度等与化探异常的规模以及浓度分带的清晰程度之间关系极为密切。如铜绿山矿床规模最大，其化探异常的规模也最大。又如大青山一带，尽管地表矿化露头很发育，但矿化延深很小，矿体多已剥蚀，化探异常则仅出现狭窄的外带异常，浓度分带很差。

鸡冠咀地段化探异常从其元素组合、异常规模看，仅次于铜绿山铜铁矿床。从斑岩铜矿成矿特征分析，主要矿体一般沿斑岩体两侧对称分布，而鸡冠咀化探异常分布位置与铜绿山矿床化探异常分布位置恰在花岗闪长斑岩体两侧，遥相对应。故鸡冠咀地段应是矿田

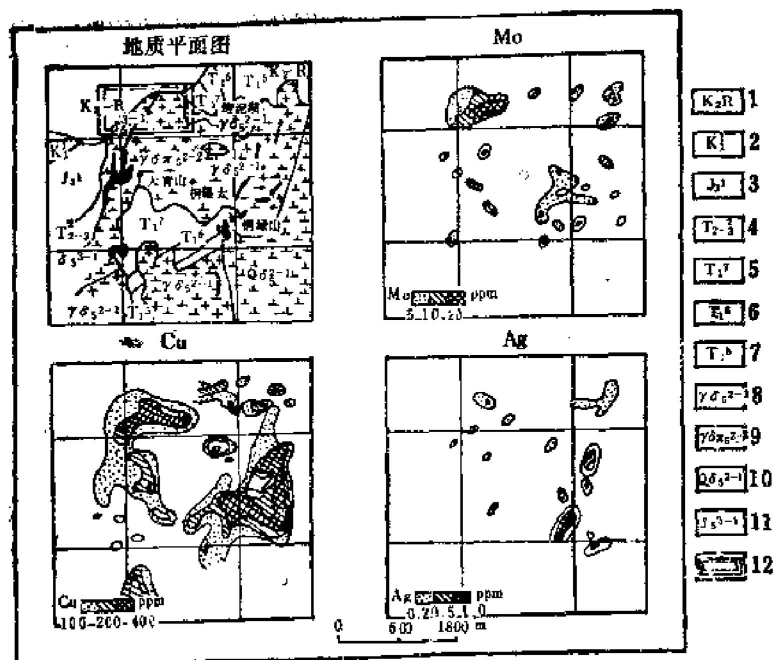


图 11—10　铜绿山—大青山矿田地球化学异常图
（据鄂东南地质大队）
1—砾岩、砂岩；2—安山岩、安山质碎屑岩；3—红色砂砾岩；4—紫红色砂页岩；5—白云质大理岩；6—中厚层大理岩；7—黄色薄层大理岩；8—花岗闪长岩；9—花岗闪长斑岩；10—石英闪长岩；11—闪长岩；12—预测区范围

内最有利的成矿地段之一。

（2）根据鸡冠咀化探异常形态、浓度分带特征，推测隐伏矿体产状及埋深情况为：

① 异常走向北东，矿体走向也应为北东；

② 异常向北西方向膨胀扩大，推断矿体倾向北西；

③ 异常梯度舒缓，推测矿体倾角较平缓；

④ Cu、Mo异常的内浓度带及中浓度带均很发育，推测矿体埋深较浅。

2. 剖面原生晕特征

原鸡冠咀地段东、西两端011线及026线曾施工部分钻孔，但见矿不好。通过圈定剖面原生晕后，更确认鸡冠咀地段有盲矿体赋存。

（1）011线曾施工三个钻孔，仅见一薄层铜铁矿体，上大下小，呈尖灭趋势。剖面原生晕反映出两条平行的异常带（图11—11），上部Cu、Mo异常带呈现尖灭趋势，下部Cu、Mo异常带不仅浓度分带清晰，而且各元素异常向深部有明显增大、增强的趋势，表现深部可能有矿。地质剖面中将三个钻孔所见到的矿体，连成为一个矿体，似为不妥。剖面上部ZK22及ZK23所见的矿体可能为一个矿体，且逐渐尖灭；而ZK30所见薄层矿体距ZK23达130余米，从原生晕特征观察，ZK30所见的矿体应是另一侧现矿体的头部。

计算了ZK30矿体矿石样品的Cu×50/Fe比值，为大于1.0。根据铜绿山铜铁矿床成矿元素倾向分带规律，Cu×50/Fe比值大于1.0者，是矿体中，上部的标志之一，亦说明该矿体尚有延深。

（2）在026线南段，原施工了多个钻孔，其上部见薄层铜钼矿体，沿倾斜追索于ZK

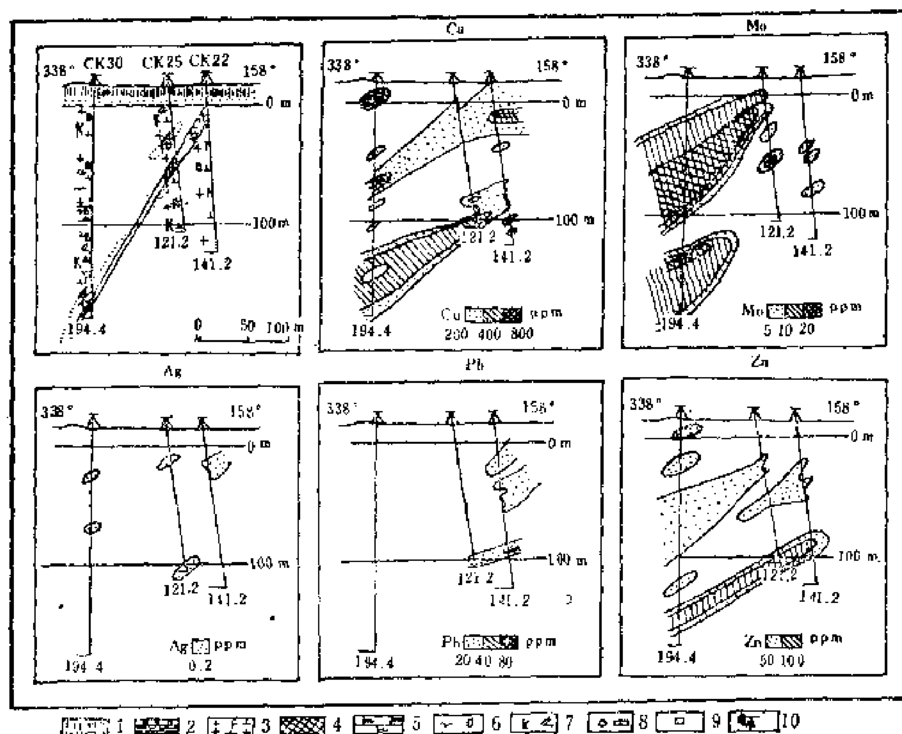


图 11—11 大青山地区四号磁异常地球化学剖面图

（据鄂东南地质大队）

1—湖积物；2—大理岩；3—花岗闪长斑岩；4—含铜磁铁矿体；5—透辉石矽卡岩；6—碳酸盐化、钾长石化；7—高岭石化；8—磁铁矿化；9—黄铁矿化；10—钻孔

0263孔见厚层铜硫矿体。继续追索，ZK0264仅见厚度较小的铜矿体或铜硫矿体，因而停止施工钻孔。但剖面原生晕（图11—12）清楚地指出深部有厚大的盲矿体存在，Cu、Ag、Ba，Mo、Zn等元素的异常于ZK0264孔不是变小，而是继续显著增大、增强。因此推断沿倾斜追索应有新的矿体出现。

综上所述矿区地球化学特征及地球化学异常特征，鸡冠咀应是最有希望的铜、铁成矿有利地段，并积极地开展了对化探异常的验证工作。

三、验证情况

一九八一年三季度在鸡冠咀化探异常区内布钻验证，第一孔（ZK0171），由于孔位偏矿下盘一侧，全孔均为岩浆岩，未见工业矿体。第二孔（ZK0215）布置于化探异常中心（图11—13）。孔深92m附近即开始见矿。全孔共见铜硫矿体十三层，累计厚度达74.06m。此后，沿ZK0215四周钻探追索，几乎孔孔见矿。

经钻孔揭露，矿体埋深较浅，矿体端部距地表仅五十m左右。矿体一般埋深距地表为100—300m之间。初步查明矿体走向N35°E，倾向北西，矿体上部倾角较缓，仅十余度，深部略有变陡的趋势，与预测的矿体埋深及产状相符。

在026线沿ZK0264孔向北西倾斜方向追索之ZK0267、ZK0210等钻孔均见到了较厚大的铜硫矿体，与剖面原生晕预测相符。

矿床规模与异常规模成比例关系。已控制矿体长约500m，宽60—180m，平均厚度约27m，含铜、含硫及含金品位较富。初步估算铜、硫储量分别可达中型规模（伴生金储

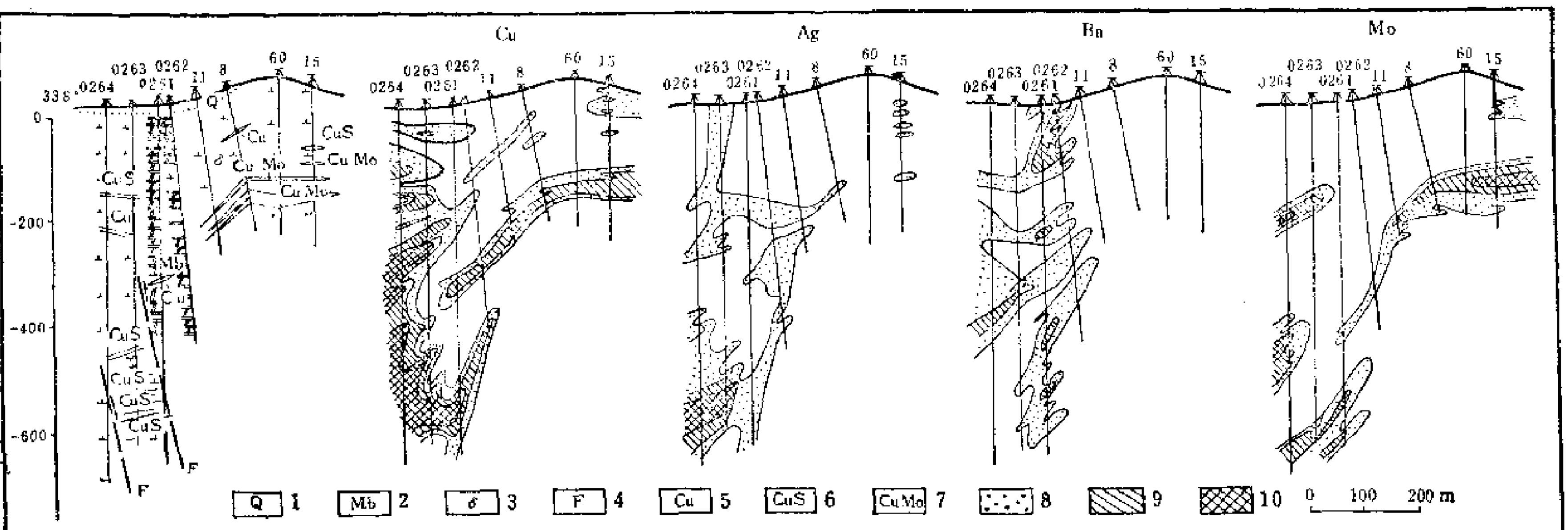


图 11—12　大青山—鸡冠咀026线地球化学剖面图

（据鄂东南地质大队）

1—第四系；2—白云质大理岩；3—闪长岩；4—断层；5—铜矿体；6—铜硫矿体；7—铜钼矿体；8—Ⅰ级异常Cu 200—400、Ag 0.2—0.5、Ba 500—1000、Mo 5—10；9—Ⅱ级异常 Cu 400—800、Ag 0.5—1.0，Ba 1000—2000、Mo 10—20；10—Ⅲ级异常Cu>800，Ag>1.0，Ba>2000，Mo>20(ppm)

图 11—13 鸡冠咀地球化学成矿预测区段综合成果图

（据鄂东南地质大队）

1—砂砾岩；2—紫红色砂砾岩；3—角砾状白云岩；4—闪长岩；5—花岗闪长斑岩；6—花岗闪长岩；7—地质界线；8—铜等值线图；9—见矿孔；10—未见矿孔；11—设计钻孔；12—勘探线

量可达大型规模），已施工钻孔仅限于017线—028线之间，推测017线以东地段尚有工业矿体存在，矿床规模可超过矿田内其它中型规模的铜铁硫矿床而居铜绿山铜铁矿床之后。

圈定化探异常后，根据化探异常施工钻孔见矿率为87.5%，在化探异常未圈定前施工钻孔的见矿率只有51%。

现已比较清楚，鸡冠咀矿床的矿体主要赋存于闪长岩，闪长玢岩与大理岩、白云质大理岩接触带附近，或大理岩层间。矿石类型较复杂，以铜硫矿石，铜矿石为主，次为铜铁矿

附录 I

化探常用含量单位 （1）

绝对含量			相对含量		
名称	符号	相当的克数	名称	符号	相当的百分数
克	g	1	百分之…	%(cg/g)	%
毫克	mg	10^{-3}	千分之…	‰(mg/g)	10^{-1}%
微克	μg(γ)	10^{-6}	百万分之…	ppm(μg/g, γ/g, g/t)	10^{-4}%
纳克	ng	10^{-9}	十亿分之…	ppb(ng/g)	10^{-7}%
皮克	pg	10^{-12}	万亿分之…	ppt(pg/g)	10^{-10}%
飞克	fg	10^{-15}			

溶液中的含量单位 （2）

1克/升（g/L）= 千分之一（‰）

1毫克/升（mg/L）= 百万分之一（ppm）

1微克/升（μg/L）= 十亿分之一（ppb）

气体中含量单位 （3）

1纳克/米^3(ng/m^3) = 1微克/升(μg/L) = 10^3纳克/升（10^3ng/L）

附录 II

化探对分析灵敏度的要求与化探分析主要方法目前达到的灵敏度

主要分析元素	区域化探的要求	成矿区(带)化探的要求	各种分析方法达到的灵敏度（μg/g）						
			发射光谱水平电极滤样法	直读光谱	原子吸收分光光度法	分光光度法或其它化学分析方法	离子选择性电极	催化极谱法	原子荧光法
Ag	0.02	0.02	0.02	0.1—0.2	0.025	0.05			
As	1	0.5—1	30	3—1	0.1	1			0.011
Au	0.001	0.003	0.005	0.1—0.2	0.001	0.01			
B	10	10	2	0.05—0.1		5			
Ba	50	50	1	0.1—0.1					
Be	0.5	1	0.3	0.1—0.05					
Bi	0.1	0.1—0.5	0.3	1	0.1	20			0.019
Cd	0.2	0.2	1	0.2—0.5	0.2	0.05		0.5	0.2
Co	1	5	0.3	0.05—0.2	2 1	0.5		0.5	
Cr	10	10	1	0.05—0.1		10			
Cu	1	5—10	1	0.05—0.1	0.1 1	1 3		5	
F	100	100				20	100		
Fe	1000				10	5000 100			
Hg	0.05	0.05	0.02	1—5	20 0.05	0.1 0.05			0.0011
La	30								
Li	1		15	0.05—0.1	3				
Cl		50				25	25		
I		0.1—0.5					0.25		
Ga		5		3					
Te		0.01—0.07						0.01	
Mn	10	50	30	0.05—0.1	7 2	50 100			
Mo	0.5	1	0.3	0.05—0.1		1			
Nb	5	10	3	2—7		2.5			
Ni	5	5—10	0.3	0.05—0.1	2	50		5	
P	100		400	1—3		120			
Pb	1	5—10	1	0.5—2	0.1 1	1 3			
Sb	0.2	0.5—1	10	0.0—0.1	0.1	0.25			0.0058
Sn	1—3	2—5	0.3	0.1—0.2		0.5			
Sr	5—50		1				1		
Ti	100	20	200	5—10		200			
Th	4			0.1—0.5		2			
U	1			0.5—2		1.5			
V	20	20	0.3	0.5—0.1		4			
W	1	2—5	1	0.05—0.1		1		0.5	
Y	10		100	0.1—0.5		2			
Zn	10	5—10	3		0.5	1 3			1
Zr	10		50						
Sc						3.3			
Ge		1—2							
In		0.10	0.3	1					

（引自林明静等编地球化学样品分析 1984）

附录 III

区域化探对分析方法准确度和精密度的要求 (1)

监控限 / 表示方法 / 含量范围	准确度		精密度
	Δlgc (GSD)	RE% (GSD)	RSD% (GSD)
<0.01 (ppm)	≤±0.2	≤±45	≤35
0.01—5 (ppm)	≤±0.13	≤±30	≤23
5—10000 (ppm)	≤±0.08	≤±20	≤15
1—5 (%)	≤±0.04	≤±10	≤8
>5 (%)	≤±0.02	≤±4	≤3

注：据《区域化探全国扫面工作方法若干规定》(讨论稿)
GSD——为一级标准样
Δlgc——对一级标准样多次测定的平均值以一级标准样最佳估计值之间的对数差
RE%——相对误差
RSD——相对标准离差

(2)

监控限 / 表示方法 / 含量范围	准确度	精密度
	$\overline{\Delta lgc}$ (GRD)	λ (GRD)
<0.01 (ppm)	≤±0.24	≤0.36
0.01—5 (ppm)	≤±0.15	≤0.24
5—10000 (ppm)	≤±0.1	≤0.14
1—5 (%)	≤±0.05	≤0.08
>5 (%)	≤±0.02	≤0.04

注：资料来源同上
GRD——为二级标准样
$\overline{\Delta lgc}$——为对数偏差平均值
λ——为对数标准离差

石，铁矿石、钼矿石等。金属矿物以黄铜矿，黄铁矿为主，次生斑铜矿、辉铜矿、赤铁矿、菱铁矿、磁铁矿、辉钼矿等。矿石中伴生的金、银可综合利用。

上述情况说明，深入研究地球化学异常的特征，充分重视和利用化探成果，积极、慎重地进行异常验证工作，不仅可以提高地质找矿效果，而且可以大大地提高地质找矿的经济效益。

附录 IV

成矿区(带)地球化学普查中某些元素允许误差范围

元素	灵敏度 (ppm)	含量范围	误差要求		元素	灵敏度 (ppm)	含量范围	误差要求	
			相对 (%)	绝对 ppm				相对 (%)	绝对 ppm
Cu	5	≤30		15	Ti	50	≤150		75
Pb		31—100	30		Mn		151—1000	30	
Zn		101—500	25		Ba		1001—5000	25	
Ni		501—1000	20				>5000	20	
Co	1	≤10		5	Be	1	≤10		5
		11—50	40		Cd		11—50	40	
		51—200	30		W		51—200	30	
		>200	20		Sn		>200	20	
Cr	20	≤60		30	F	50	≤150		75
V		61—1000	30				151—1000	30	
		1001—5000	25				1001—5000	20	
		>5000	20				>5000	15	
As	0.1	≤3		1.5	Au	0.002	≤0.012		0.006
Sb	0.2	4—10	50				0.013—0.06	60	
		11—100	40				0.061—0.100	50	
		>100	30				0.101—0.500	40	
							0.5—5	30	
							>5	25	
Hg	0.02	≤0.06		0.04	I	0.5	≤3		1.5
		0.07—0.5	40		Bi	0.1	4—10	40	
		0.51—5.0	30		Mo	0.5	11—100	25	
		>5.0	25				>100	20	
Ag	0.01	≤0.06		0.03					
		0.07—0.50	40						
		0.051—5.0	30						
		>5	25						

注：据"冶金地质成矿区（带）地球化学普查技术规定" 1983. 7. 8。
转引自林明静等编"地球化学样品分析" 1984. 6。

主要参考文献

阮天健、朱有光编，1985，地球化学找矿，地质出版社

成都地质学院陶正章主编，1981，地球化学找矿，地质出版社

高万林，1980，放射性水文地球化学找矿，原子能出版社

长春地质学院找矿教研室，1979，找矿方法，地质出版社

成都地质学院、昆明工学院，1980，找矿勘探地质学（上册），地质出版社

地质部地球物理探矿局、地科院地球物理勘探研究所，1960，分散流与水化学找矿，地质出版社

曹 添、于崇文、张本仁，1962，地球化学，中国工业出版社

武汉地质学院地球化学教研室，1979，地球化学，地质出版社

南京大学地质系，1979，地球化学（修订本），科学出版社

武汉大学等，1978，分析化学，人民教育出版社

南开大学化学系，1978，仪器分析（上），人民教育出版社

地科院物探所，1976，地球化学探矿分析方法译文集，地质出版社

桂林冶金地质所，1974，地球化学探矿分析方法（比色分析部分），冶金工业出版社

林明静、李淑兰，1984，地球化学样品分析，广东科技出版社

王真光等，1978，离子选择性电极在化探找矿中应用——岩石、土壤中氟、氯（溴）、碘的连续测定，《地质与勘探》，1978年第5期

成都地质学院，1981，概率论与数理统计，地质出版社

国家地质总局，1978，地球化学探矿工作手册（试行）

谢学锦，1979，区域化探，地质出版社

地科院物探研究所，1978，地球化学探矿实例（第一辑），地质出版社

地质矿产部物探研究所，1982，地球化学探矿实例（第二辑），地质出版社

区域化探会议文选，1977，地质出版社

国家地质总局情报所，1978，化探资料选编（三）

地质矿产部情报研究所，1984，化探资料选编（六）

地球物理探矿研究所，1978，物化探研究报导，第三期

全国勘查地球化学学术讨论会筹备组，1980，第一届学术讨论会论文摘要汇编

中国地质学会勘查地球化学专业委员会，1984，第二届勘查地球化学学术讨论会论文选编

朱坤林，成矿元素丰度和气—热液蚀变的成矿作用，《地质与勘探》，1981年 第2期

梁硬干，对中酸性岩浆岩含矿性地球化学评价中若干问题探讨，《地质与勘探》，1984年 第5期

高令奇，某斑岩Mo(Cu)矿区化探普查找矿的地质效果，《地质与勘探》，1979年第2期

中国地质学会勘查地球化学专业委员会，1984，全国第一次测汞经验交流会论文摘编

李秀季、游云飞，壤中汞蒸气在硅灰岩型铀矿床上的分布特征和找矿意义，《放射性地质》，1981，第1期

四川地质局四〇五地质队，壤中气汞量测量在某地区找铀矿效果，《物探与化探》，1981，第5卷，第1期

邬琪竹编译，1976，氡气测量在地质找矿中的应用，原子能出版社

戴兴根，生物地球化学法—檵木找铀矿的试验研究，《物探与化探》，1981，第5卷，第1期

中国科学院地球化学研究所包裹体实验室，1977，矿物中的包裹体及其在地质上的应用，地质出版社

矿物包裹体研究（全国矿物中包裹体和成岩成矿实验学术会议论文选集之一），1981，科学出版社

A. A. 莱文森，1973，找矿地球化学入门，《地质与勘探》编辑部译印，1977

A. Д. 卡勃罗柯夫等，1964，铀矿床地球化学探矿方法，刘俊生等译，原子能出版社，1973

И. И. 金兹堡，1957，地球化学普查方法理论基础，司幼东等译，地质出版社，1960

R. W. 博伊尔，金的地球化学及金矿床，马万钧等译，地质出版社，1984

H. E. Hawkes and J. S. Webb, 1962, Geochemistry in Mineral Exploration, Harper & New York and Evanston